

10/400276
Rec'd PCT/PTO 09 FEB 2004

10/486127b
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月27日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016599 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/54, 7/06, H01L 29/786, 51/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08070

(22) 国際出願日: 2002年8月7日 (07.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-242808 2001年8月9日 (09.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

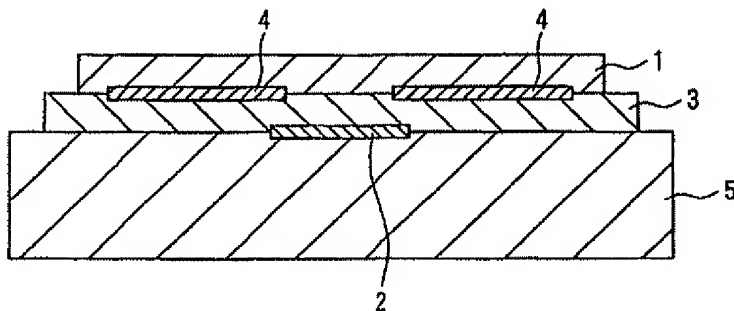
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南方 尚 (MI-NAKATA, Takashi) [JP/JP]; 〒421-3302 静岡県庵原郡富士川町中野台1-15-5 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 森 哲也, 外 (MORI, Tetsuya et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町二丁目3番3号 友泉岩本ビル 8階 日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機半導体素子



(57) Abstract: An organic semiconductor thin film suitably employed in electronics, photonics, bioelectronics, or the like, and a method for forming the same. An organic semiconductor solution becoming the material of the organic semiconductor thin film, and an organic semiconductor element employing the organic semiconductor thin film are also provided. The transistor is obtained by forming a gate electrode (2), an insulator layer (3), a source

electrode, and drain electrodes (4, 4) sequentially on a glass substrate (5) and then applying o-dichlorobenzene solution of pentacene (0.05% by mass) and drying thereby forming an organic semiconductor thin film (1). Since the organic semiconductor thin film (1) can be formed easily at a low cost and has substantially no defect, a transistor having excellent electronic characteristics can be provided.

[続葉有]

WO 03/016599 A1



(57) 要約:

本発明は、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等において好適に用いられる有機半導体薄膜及びその製造方法に関する。また、該有機半導体薄膜の原料となる有機半導体溶液に関する。さらに、該有機半導体薄膜を用いた有機半導体素子に関する。

本発明のトランジスタは、ゲート電極(2)と、絶縁体層(3)と、ソース電極、ドレイン電極(4,4)とを、ガラス基板(5)上に順次積層し、さらにその上に、ペンタセンの α -ジクロロベンゼン溶液(0.05質量%)を塗布し乾燥して有機半導体薄膜(1)を形成することによって得られる。

該有機半導体薄膜(1)は低コスト且つ容易に形成することが可能であり、欠陥がほとんどないことから、本発明は電子特性の優れたトランジスタを提供できる。

明 細 書

有機半導体素子

5 技術分野

本発明は、エレクトロニクス、フォトニクス、バイオエレクトロニクス等において好適に用いられる有機半導体薄膜及びその製造方法に関する。また、該有機半導体薄膜の原料となる有機半導体溶液に関する。さらに、該有機半導体薄膜を用いた有機半導体素子に関する。

10

背景技術

有機半導体を用いたデバイスは、従来の無機半導体デバイスに比べて成膜条件がマイルドであり、各種基板上に半導体薄膜を形成したり、常温で成膜したりすることが可能であるため、低コスト化や、ポリマーフ

15 イルム等に薄膜を形成することによるフレキシブル化が期待されている。

有機半導体材料としては、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフエン、オリゴチオフエンとともに、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等のポリアセン化合物が研究されている。特に、ポリアセン化合物は分子間凝集力が強い

20 ため高い結晶性を有していて、これによって高いキャリア移動度と、それによる優れた半導体デバイス特性とを発現することが報告されている。

ポリアセン化合物のデバイスへの利用形態としては蒸着膜又は単結晶があげられ、トランジスタ、太陽電池、レーザー等への応用が検討されている（ショーンら、サイエンス、289巻、559頁（2000年）、

25 ショーンら、サイエンス、287巻、1022頁（2000年）、ジミトラコポウラスら、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、80

巻, 2501頁(1996年)、ショーンら, ネイチャー, 403巻, 408頁(2000年)、クロークら, IEEE・トランザクション・オン・エレクトロン・デバイス, 46巻, 1258頁(1999年))。

- 5 しかしながら、このような蒸着膜、単結晶は真空容器中で作製されるため、装置が高価、複雑であり、また、単結晶の場合は利用可能な素子サイズが限定される等の問題があった。

- 10 一方、ポリアセン化合物の一種であるペンタセンの薄膜を、ペンタセンの前駆体の溶液を基板に塗布し加熱処理して作製する方法が報告されている(ブラウンら, ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス, 79巻, 2136頁(1996年))。ポリアセン化合物は難溶性であるため、溶解性の高い前駆体の溶液から薄膜を形成し、熱により前駆体をポリアセン化合物に変換しているのである。

- 15 しかしながら、このような前駆体を利用する方法は、前記前駆体をポリアセン化合物に変換するために150℃程度の高温処理が必要であるという問題点を有していた。また、ポリアセン化合物への変換反応を完全に行うことが難しいため未反応部分が欠陥として残ったり、高温により変性が生じて欠陥となったりすること等の問題点も有していた。

- 20 また、置換基を有するポリアセン化合物については、高橋ら(ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー, 122巻, 12876頁(2000年))、グラハムら(ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー, 60巻, 5770頁(1995年))、アンソニーら(オーガニック・レターズ, 2巻, 85頁(2000年))、ミラーら(オーガニック・レターズ, 2巻, 3979頁(2000年))が報告している。これらの報告には各種のポリアセン化合物に置換基を導入した誘導体が記載されているが、有機半導体材料としての特性や薄膜化
- 25

に関しては記載されていない。

- そこで、本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決し、欠陥のない高結晶性の有機半導体薄膜を低コスト且つ容易に形成することが可能な有機半導体溶液を提供することを課題とする。また、欠陥のない有機半導体薄膜及びその製造方法を提供することを課題とする。さらに、電子特性の優れた有機半導体素子を提供することを課題とする。

発明の開示

- 前記課題を解決するため、本発明は次のような構成からなる。すなわち、本発明の有機半導体溶液は、ポリアセン化合物と、該ポリアセン化合物を溶解可能なポリアセン化合物可溶性溶媒で少なくとも一部が構成された溶媒と、を含有し、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする。

- このような有機半導体溶液は、基板等のベースに有機半導体溶液を塗布して前記溶媒を気化する等の方法により有機半導体薄膜を製造することができるので、有機半導体薄膜を低コスト且つ容易に製造することができる。また、この有機半導体溶液はポリアセン化合物が溶解している溶液であるので、前駆体を利用する方法における前記問題点、すなわち、製造時に高温処理が必要であるという問題点や、未反応部分や変性部分に起因する欠陥が有機半導体薄膜に生じやすいという問題点がない。

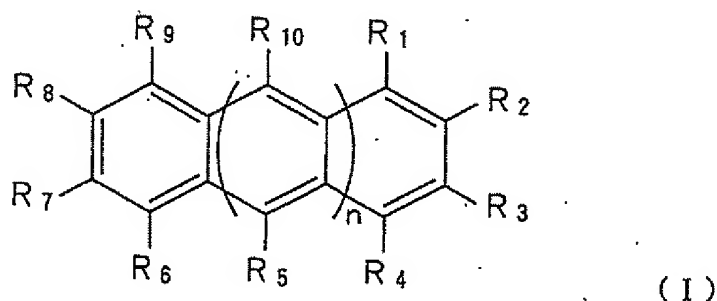
- ポリアセン化合物としては、アントラセン、テトラセン（ナフタセン）、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ナノアセン等があげられる。

また、これらのポリアセン化合物の誘導体でもよい。すなわち、前記

ポリアセン化合物に脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ナフチル基等）、アルコキシル基、ハロゲン基、アシル基（ベンゾイル基等）、エステル基、エーテル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド基、シアン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基（ベンジル基等）などのような官能基を導入した誘導体でもよい。また、前記ポリアセン化合物のキノン誘導体でもよい。さらに、フラーレンや短いカーボンナノチューブと付加した複合体でもよい。

なお、ポリアセン化合物の芳香環に結合している水素原子のうち1個を上記のような官能基で置換してもよいし、2個以上を置換してもよい。また、2個以上置換する場合は、各官能基は同一の種類でもよいし2種以上の官能基でもよい。さらに、これらのポリアセン化合物及びポリアセン化合物の誘導体は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

ポリアセン化合物の誘導体は下記のような化学式（I）で表すことができるが（化学式（I）中の官能基 $R_1 \sim R_{10}$ は前述のような官能基又は水素原子であり、 n は2～7の整数である。）、官能基の置換位置によってその特性が異なる。



つまり、ポリアセン化合物の誘導体としては、以下の3種類がある。

①化学式（I）中の官能基 R_2 、 R_3 、 R_7 、 R_8 のうち少なくとも一

部が前述のような官能基であり、それ以外の全ての官能基は水素原子であるポリアセン化合物

②官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} のうち少なくとも一部が前述のような官能基であり、それ以外の全ての官能基は水素原子であるポリアセン化合物

③官能基 R_2 , R_3 , R_7 , R_8 のうち少なくとも一部と官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} のうち少なくとも一部とが前述のような官能基であり、それ以外の全ての官能基は水素原子であるポリアセン化合物

このうち①のポリアセン化合物の誘導体は長軸方向の置換位置のみに官能基を有しており、②のポリアセン化合物の誘導体は短軸方向の置換位置のみに官能基を有していて、有機半導体薄膜において高い移動度を発現するという性質を有しているため好ましい。このような性質を発現する理由は明確にはなっていないが、ポリアセン化合物の分子は薄膜中においてはスタッキングされた構造となっているため、③のポリアセン化合物の誘導体のように長軸方向及び短軸方向の両方の置換位置に官能基を有する場合は、キャリアの輸送が官能基によって遮断されやすいことが理由として考えられる。

前述の種々の官能基の中では、炭素数1～15の直鎖状、分岐鎖状、又は環状の脂肪族炭化水素基が最も好ましい。脂肪族炭化水素基であれば飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和炭化水素基における不飽和結合の位置は特に限定されるものではない。

不飽和炭化水素基の場合は、不飽和結合により官能基の剛直性が向上する。また、不飽和結合を他の分子と反応させたり、不飽和結合同士を反応又は重合させることもできる。なお、不飽和結合を上記のように反応させたポリアセン化合物からなる薄膜も、有機半導体薄膜として使用

することができる。

このように、不飽和炭化水素基等のような反応性、重合性を有する官能基をポリアセン化合物に導入すれば、該官能基を反応させて有機半導体薄膜を変性することができる。特に、光反応性、光重合性を有する官能基をポリアセン化合物に導入すれば、ポリアセン化合物に感光性を付与することができる。感光性を有するポリアセン化合物は、光パターンニング材料として利用することができるため好ましい。

光反応性基、光重合性基を有するポリアセン化合物からなる有機半導体薄膜の所定の部位に輻射エネルギーを照射すれば、該部位を変性させることができる。そして、照射部位と未照射部位との物性（溶媒に対する溶解性や蒸気圧等）の差によってパターンニングを行うことができる。

また、有機半導体溶液の粘度を調整する等の目的で、光反応性基、光重合性基を有するポリアセン化合物が溶解した溶液に輻射エネルギーを照射し、該ポリアセン化合物を変性させてもよい。また、ポリアセン化合物の溶媒に対する溶解性を調整する等の目的で、バルク状の光反応性基、光重合性基を有するポリアセン化合物に輻射エネルギーを照射し、該ポリアセン化合物を変性させてもよい。

光反応性基、光重合性基の具体例としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、シンナモイルオキシ基、シンナミル基、ブタジエニル基、スチリル基、ブタジエニル基、イソペンタジエニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、ヒドロキシフェニル基等があげられる。

また、輻射エネルギーとしては、赤外線、紫外線、可視光、マイクロ波、X線、ガンマ線、電子線等が使用できる。

また、有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物の含有量は、0.01～8質量%であることが好ましい。0.01質量%未満では、形成

される有機半導体薄膜の厚さがきわめて薄くなったり、前記ベースに有機半導体薄膜が被覆されない領域が発生する等の不都合が生じるおそれがある。一方、8質量%を超えると、有機半導体溶液からポリアセン化合物が析出しやすくするなど有機半導体溶液が不安定となったり、形成された有機半導体薄膜の表面が粗くなる等の不都合が生じるおそれがある。

上記のような不都合が生じにくくするためには、ポリアセン化合物の含有量は、0.02～5質量%がより好ましく、0.05～3質量%が最も好ましい。

10 また、本発明におけるポリアセン化合物可溶性溶媒としては、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物が好ましい。

15 芳香族ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジブromoベンゼン、m-ジブromoベンゼン、o-ジヨードベンゼン、m-ジヨードベンゼン、クロロトルエン、ブromotoluen、ヨードトルエン、ジクロロトルエン、ジブromotoluen、ジフルオロトルエン、クロロキシレン、ブromoxylene、ヨードキシレン、クロロエチルベンゼン、ブromoehtylbenzene、ヨードエチルベンゼン、ジクロロエチルベンゼン、ジブromoehtylbenzene、クロロシクロペンタジエン、クロロシクロペンタジエン等があげられる。

20 また、脂肪族ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロホルム、ブromoholm、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジフルオロエタン、フルオロクロロエタン、クロロブroman、ジクロロブroman、クロロペンタン、クロロヘキサン等があげられる。

25 さらに、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、メ

シチレン、メチルナフタレンな等があげられる。

さらにまた、ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、プロピオラクトン等があげられる。

- さらに、カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等があげられる。

- 上記のポリアセン化合物可溶性溶媒の中では、芳香族ハロゲン化炭化水素と脂肪族ハロゲン化炭化水素とが、ポリアセン化合物の溶解性が高いため好ましい。特に、芳香族ハロゲン化炭化水素のうちジハロゲン化芳香族炭化水素は、ペンタセンやヘキサセン等の縮合環数の大きいポリアセン化合物にも高い溶解性を示すため特に好ましい。

- これらのポリアセン化合物可溶性溶媒は、単独又は2種以上を混合して、有機半導体溶液の溶媒として用いることができる。このとき、有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量は、99.99質量%以下であることが好ましい。99.99質量%を超えると、ポリアセン化合物の含有量が少なくなりすぎるので、前述したように、形成される有機半導体薄膜の厚さがきわめて薄くなったり、前記ベースに有機半導体薄膜が被覆されない領域が発生する等の不都合が生じるおそれがある。

- また、有機半導体薄膜の製造時の溶媒の気化速度の調整や、有機半導体溶液が塗布されるベースへの影響（溶解，膨潤等）を考慮して、ポリアセン化合物可溶性溶媒以外の溶媒を混合して有機半導体溶液の溶媒とすることができる。その際には、有機半導体溶液全体におけるポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量は、10質量%以上であることが好ましい。10質量%未満では、ポリアセン化合物の溶解性が低くなって、十分な量のポリアセン化合物が溶解された有機半導体溶液を得ることが困難と

なる。

このような有機半導体溶液には、ポリアセン化合物と電荷移動錯体を形成可能な電子供与性分子（ドナー分子）又は電子受容性分子（アクセプター分子）を含有させてもよい。そうすれば、ポリアセン化合物の溶解性が向上して、高濃度溶液を調整することができる。

ドナー分子としては、テトラチアフルバレン、テトラメチルテトラチアフルバレン、テトラセレナチアフルバレン等のTTF化合物、テトラフェニルジアミノジフェニル、テトラフェニレンジアミン、ジフェニルフェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系化合物やポリビニルカルバゾール等の芳香族アミン化合物、フラーレン（ C_{60} に代表される炭素クラスター）、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体などがあげられる。

フラーレンの場合は、ポリアセン化合物（例えばペンタセン）にフラーレンが付加した付加体の溶液から薄膜を形成した後、前記付加体を熱分解してポリアセン化合物の薄膜とすることも可能である。

また、アクセプター分子としては、ヨウ素、臭素、塩素、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素等のハロゲン、無水硫酸、二酸化硫黄、硫酸、硫酸塩等の酸化硫黄化合物、硝酸、硝酸塩、二酸化窒素等の酸化窒素化合物、過塩素酸、次亜塩素酸等のハロゲン化合物、テトラフルオロホウ酸、テトラフルオロホウ酸塩、りん酸、りん酸塩等の酸及び塩、テトラシアノキノジメタン、テトラクロロテトラシアノキノジメタン、テトラフルオロデトラキノジメタン、テトラシアノエチレン、ジクロロジシアノキノン、テトラクロロキノン等の有機化合物、炭酸ガス、酸素などがあげられる。

これらのドナー分子及びアクセプター分子は、それぞれ単独又は2種以上を混合して用いることができる。ただし、ドナー分子とアクセプター分子とを混合して用いると、ドナー分子とアクセプター分子とが錯体

を形成して、ポリアセン化合物の溶解性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。

有機半導体溶液全体におけるドナー分子及びアクセプター分子（これらをドーパントと総称する）の含有量は、10質量%以下であることが好ましい。10質量%を超えると、有機半導体薄膜へのドーパントの残

5 存量が大きすぎて、ドーパントによるキャリアの欠陥となりやすい。

ポリアセン化合物は大気中未ドープ状態ではp型半導体であり、ホールがキャリアとなっている。ところが、このキャリアが少ないため未ドープ状態の薄膜を用いた素子は高抵抗となりやすく、動作条件や素子構造が限定されてしまう。

10

そこで、ドーパントを導入しキャリア種やキャリア密度を調整することは、素子の性能や構造において好ましい。アクセプター分子を含有するポリアセン化合物薄膜（有機半導体薄膜）中では、アクセプター分子によってさらにホールキャリアが増加するため、低抵抗、高ゲイン、高

15 電流である素子を作製できる。

一方、ドナー分子を含有するポリアセン化合物薄膜では、ドナー分子の含有量の増加に伴ってホールキャリアが減少し、電子キャリアが増加する。この工程においてドナー分子の含有量を調整することによって、半導体をp型、i型、n型と変化させることができるため、i型半導体、

20 n型半導体として利用したり、p-i-n構造、p-n構造、n-p-n構造、p-n-p構造等の種々の半導体素子構造が作製できる。

次に、本発明の有機半導体薄膜について説明する。

本発明の有機半導体薄膜は、前述の有機半導体溶液を基板等のベース上に被覆した上、加熱等の方法により前記溶媒を気化させることにより

25 得ることができる。有機半導体溶液をベース上に被覆する方法としては、塗布、噴霧の他、ベースを有機半導体溶液に接触させる方法等があげら

れる。具体的には、スピコート、ディップコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ブレード塗布、平版印刷、凹版印刷、凸版印刷等の公知の方法があげられる。

5 このような操作は、通常の大気下又は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。ただし、一部のポリアセン化合物溶液は酸化されやすい場合もあるため、溶液の作製、保存及び有機半導体薄膜の作製は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

10 また、溶媒を気化させる際には、ベース付近の温度や雰囲気の溶媒蒸気圧により気液界面の溶媒気化速度を調節することによって、結晶成長を制御することができる。さらに、有機半導体溶液にベースを接触させて、過飽和状態でベースの表面に有機半導体薄膜を形成させることも可能である。さらに、所望により、有機半導体溶液とベースとの界面に、温度勾配、電場、磁場の少なくとも1つを印加して、結晶成長を制御することができる。これらの方法により高結晶性の有機半導体薄膜を製造
15 することが可能で、得られた有機半導体薄膜は高結晶性であることから半導体特性が優れている。

20 さらに、有機半導体薄膜の安定性、半導体特性の点から、有機半導体薄膜中に残存する溶媒の量は低いことが好ましい。よって、通常は、有機半導体薄膜を形成した後に再度加熱処理及び／又は減圧処理を施して、有機半導体薄膜中に残存する溶媒をほぼ完全に除去することが好ましい。

25 さらに、本発明の有機半導体薄膜においては、ポリアセン化合物分子の長軸がベース面に対して垂直な方向に配向した結晶を形成しやすい。このことは、ポリアセン化合物分子の分子凝集力が強く、分子面同士でスタックした分子カラムを形成しやすいためと考えられる。したがって、有機半導体薄膜のX線回折パターンは、結晶の(0 0 n)面強度が強く
30 現れやすい。このような有機半導体薄膜で構成された有機半導体素子は、

前記分子カラムに沿ってキャリアが流れやすい性質を持つものと思われる。

- 5 本発明の有機半導体薄膜はキャリア移動度が高いことが特徴であるが、トランジスタ等の有機半導体素子に用いる場合には、 $0.01 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $0.03 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、最も好ましくは $0.1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上である。

- 10 さらに、通常の無機半導体薄膜は、その結晶性がベースの材料の結晶性、面方位の影響を受けるが、本発明の有機半導体薄膜は、ベースの材料の結晶性、面方位に関係なく高結晶性の薄膜となる。よって、ベースの材料には、結晶性、非晶性に関係なく種々の材料を用いることが可能である。

- 15 例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、サファイア、チッ化珪素、炭化珪素等のセラミック、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガリウム燐、ガリウム窒素等の半導体、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート等の樹脂、紙、不織布などがあげられる。

- 20 また、ベースの形状は特に限定されるものではないが、通常は板状のベース（基板）が用いられる。

さらに、ドーパントを含有する有機半導体溶液から形成された有機半導体薄膜においては、有機半導体薄膜の形成時又は形成後にドーパントの一部又は全部を除去して、有機半導体薄膜を製造してもよい。

- 25 例えば、アクセプター分子であるヨウ素を含有させた有機半導体溶液から有機半導体薄膜を形成した後に、不活性ガス気流下、 150°C 程度

の温度で保持することによってヨウ素分子を有機半導体薄膜から除去することができる。

- 5 このように有機半導体薄膜中のドーパントの含有量を調整することによりキャリア濃度を調整して、有機半導体薄膜の電子特性を調整することができる。また、必要であれば、有機半導体薄膜に後からドーパントを導入（ドーピング）してもよい。

このような有機半導体薄膜を用いることにより、エレクトロニクス、フォトリソグラフィ、バイオエレクトロニクス等の分野において有益な半導体素子を製造することができる。

- 10 このような半導体素子の例としては、ダイオード、トランジスタ、薄膜トランジスタ、メモリ、フォトダイオード、発光ダイオード、発光トランジスタ、センサ等があげられる。

- 15 トランジスタ及び薄膜トランジスタは、アクティブマトリックス駆動方式ディスプレイ、液晶ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機発光ディスプレイ、電子ペーパー等の種々の表示素子に利用可能である。

- 20 トランジスタ及び薄膜トランジスタは、これらの表示素子において表示画素のスイッチング用トランジスタ、信号ドライバ回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等に利用される。

- 25 表示素子のスイッチング用トランジスタは、表示素子の各画素に配置され、各画素の表示をスイッチングする。このようなアクティブ駆動素子は、対向する導電性基板のパターニングが不要なため、回路構成によっては、画素をスイッチングするトランジスタを持たないパッシブ駆動素子と比べて画素配線を簡略化できる。通常は、1画素当たり1個から数個のスイッチング用トランジスタが配置される。このような表示素子

は、基板面に二次元的に形成したデータラインとゲートラインとを交差した構造を有し、データラインやゲートラインがトランジスタのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極にそれぞれ接合されている。なお、データラインとゲートラインとを分割することや、電流供給ライン、信号ラインを追加することも可能である。

また、表示素子の画素に、画素配線、トランジスタに加えてキャパシタを併設して、信号を記録する機能を付与することもできる。さらに、表示素子が形成された基板に、データライン及びゲートラインのドライバ、画素信号のメモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ等を搭載することもできる。

半導体素子がトランジスタである場合には、その素子構造としては、例えば、基板／ゲート電極／絶縁体層（誘電体層）／ソース電極・ドレイン電極／半導体層という構造、基板／半導体層／ソース電極・ドレイン電極／絶縁体層（誘電体層）／ゲート電極という構造、基板／ソース電極（又はドレイン電極）／半導体層＋絶縁体層（誘電体層）＋ゲート電極／ドレイン電極（又はソース電極）という構造等があげられる。このとき、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極は、それぞれ複数設けてもよい。また、複数の半導体層を同一平面内に設けてもよいし、積層して設けてもよい。

トランジスタの構成としては、MOS（メタルー酸化物（絶縁体層）ー半導体）型及びバイポーラ型のいずれでも採用可能である。ポリアセン化合物は通常はp型半導体であるので、ドナードーピングしてn型半導体としたポリアセン化合物と組み合わせたり、ポリアセン化合物以外のn型半導体と組み合わせたりすることにより、素子を構成することができる。

バイポーラ型トランジスタの素子構造としては、例えば、n型半導体

層／p型半導体層／n型半導体層という構造や、p型半導体層／n型半導体層／p型半導体層という構造があげられ、各半導体層に電極が接続されている。そして、p型半導体層の少なくとも一つに、本発明の有機半導体薄膜が使用される。

- 5 n型半導体としては、例えば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム等の金属酸化物があげられる。また、アモルファスシリコン、結晶シリコン、ポリシラン、フラーレン（C₆₀等の炭素クラスター）、ペンタセンとフラーレンとのディールスアルダー反応による付加体も使用できる。さらに、ポリアニリン、ポリチオフェン等のポリマーも使用可能である。

10 また、半導体素子がダイオードである場合には、その素子構造としては、例えば、電極／n型半導体層／p型半導体層／電極という構造があげられる。そして、p型半導体層に本発明の有機半導体薄膜が使用され、n型半導体層に前述のn型半導体が使用される。

- 15 有機半導体薄膜内部又は有機半導体薄膜表面と電極との接合面の少なくとも一部は、ショットキー接合及び／又はトンネル接合とすることができる。このような接合構造の例としては、例えば、電極／ショットキー接合（トンネル接合）／半導体層／電極という構造、電極／半導体層／トンネル接合／半導体層／電極という構造、電極／ショットキー接合（トンネル接合）／半導体層／トンネル接合／半導体層／電極という構造等があげられる。

- 20 これらのショットキー接合、トンネル接合はダイオード特性の調整やトンネル接合素子に利用できるばかりでなく、ショットキー接合部、トンネル接合部に磁性材料、光応答性材料、誘電性材料を用いれば高機能素子を製造することができる。

25 また、本発明の有機半導体薄膜を用いたp型半導体に、ショットキー

接合及び／又はトンネル接合を適用するだけでダイオードを形成することができる。

5 このような接合構造を有する有機半導体素子は、単純な構成でダイオードやトランジスタを作製することができるので好ましい。さらに、このような接合構造を有する有機半導体素子を複数接合して、インバータ、オスシレータ、メモリ、センサ等の素子を形成することもできる。

10 また、本発明の有機半導体素子は、ＩＣカード、スマートカード、及び電子タグにおける演算素子、記憶素子としても利用することができる。その場合、これらが接触型であっても非接触型であっても、問題なく適用可能である。

このＩＣカード、スマートカード、及び電子タグは、メモリ、パルスジェネレータ、信号分割器、コントローラ、キャパシタ等で構成されており、さらにアンテナ、バッテリーを備えていてもよい。

15 さらに、本発明の有機半導体素子はセンサとして利用することができ、ガスセンサ、バイオセンサ、血液センサ、免疫センサ、人工網膜、味覚センサ等、種々のセンサに応用することができる。通常は、有機半導体素子を構成する有機半導体薄膜に測定対象物を接触又は隣接させた際に生じる有機半導体薄膜の抵抗値の変化によって、測定対象物の分析を行うことができる。

20 なお、本発明の有機半導体素子でダイオード、ショットキー接合構造を有する素子、トンネル接合構造を有する素子を構成すれば、その素子は光電変換素子、太陽電池、赤外線センサ等の受光素子、フォトダイオードとして利用することもできるし、発光素子として利用することもできる。また、本発明の有機半導体素子でトランジスタを構成すれば、そのトランジスタは発光トランジスタとして利用することができる。これ
25 らの発光素子の発光層には、公知の有機材料や無機材料を使用すること

ができる。

上記のような半導体素子の製造方法としては、例えば、予めパターン形成された電極、半導体、絶縁体層の所定領域に、前記有機半導体溶液をパターンで塗布して有機半導体薄膜を形成する方法、及び、有機半導体薄膜を形成した後に、該薄膜のパターニング、電極形成、絶縁体層の形成を行う方法のいずれも適用可能である。

このときの有機半導体薄膜のパターニング方法としては、有機半導体溶液をインクとした印刷法、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、スプレー法等の方法を用いてパターンを形成する方法が採用可能である。また、有機半導体薄膜にレジストパターンやマスク層を形成した後に、ポリアセン化合物可溶性溶媒やプラズマ等では有機半導体薄膜をエッチングする方法も採用できる。さらに、有機半導体素子を積層して形成することや、有機半導体素子を形成後に保護層や遮光層を設けることも可能である。

なお、このような半導体素子の形成において、各種電極、絶縁体層、保護層等の形成のために溶液を用いる場合には、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が直接有機半導体薄膜に接触しないようにすることが好ましく、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒を用いる場合には、該溶媒から有機半導体薄膜を保護するバリア層を設けることが好ましい。

このような有機半導体薄膜を用いた半導体素子は、有機半導体薄膜をガラス、樹脂等の基板に形成することにより製造することができる。しかも、有機半導体薄膜は溶液の印刷、塗布等の簡便な方法で成膜することができるため、大きな面積に一度に多数の半導体素子を容易に形成することができる。よって、半導体素子や該半導体素子を用いた装置（前述の表示素子、演算素子、記憶素子等）を安価に製造することができる。また、有機半導体薄膜を用いて半導体素子を製造することは、半導体素

子を用いた装置の薄型化，軽量化にも有効である。

ここで、印刷，塗布等の方法を用いて前述のMOS型構造のトランジスタを製造する方法を、例をあげて説明する。

- 5 まず、基板上にゲート電極のパターンを形成した後、絶縁体層，ソース電極，及びドレイン電極のパターンを形成する。そして、ソース電極及びドレイン電極のギャップに半導体層を形成すると、トランジスタが得られる。

- 10 また、基板上に半導体層を形成し、さらにソース電極及びドレイン電極のパターンを形成した後、絶縁体層及びゲート電極のパターンを順次形成することによってもトランジスタを製造することができる。

さらに、ソース電極とドレイン電極との間に半導体層が介装され、これら3層が膜厚方向に積層されたトランジスタとしてもよい。このとき、ゲート電極は、半導体層中又はソース電極（ドレイン電極）の近傍に配置するとよい。

- 15 これらのトランジスタの構成要素である各電極，絶縁体層，半導体層は、全て印刷，塗布等の方法により形成することが可能であるため、トランジスタの製造は真空下で行う必要がなく、常圧下で行うことができる。

- 20 電極の材料としては、金属，導電性セラミック材料，炭素，導電性有機材料等があげられるが、印刷，塗布等の方法により電極を形成するためには、電極の材料は液体状である必要がある。よって、液体状である物は電極の材料としてそのまま単体で利用できるが、液体状でない物は液体に分散させて使用する必要がある。このような物の例としては、金，銀，銅，オスミウム，パラジウム，ニッケル，コバルト，鉄，アルミニウム等の粉末を液体中に分散した導電性ペーストがあげられる。
- 25

あるいは、前駆体が液体状であるか溶液化しやすいものであれば、前

駆体を使用することができる。このような物の例としては、金、銀、ニッケル等の有機金属錯体、及び無機金属錯体の溶液があげられる。

また、絶縁体層の材料は誘電率が高いことが好ましく、絶縁性セラミック材料、有機化合物、ポリマー等が使用される。ただし、電極の材料と同様に液体状である必要があるので、これらの材料の溶液、分散体、
5 前駆体を使用するとよい。例えば、アルコラートやアセチルアセトン錯体又はこれらの溶液を塗布又は印刷して薄膜を得、これを熱、光等の輻射エネルギーによって酸化物や硫化物に変換して絶縁体とすることができる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、
10 テル、液晶ポリマー等のポリマーや極性を有する有機化合物も、好ましく使用することができる。さらに、これらの有機化合物にセラミック材料等の高誘電体を分散した物を用いることもできる。

さらに、直列に配置した複数の印刷装置及び／又は塗布装置を用いれば、連続したシート上に有機半導体溶液を連続的に印刷及び／又は塗布
15 することができるから、電極、誘電体層、及び半導体層をシート上に連続的に形成して、有機半導体素子を製造することができる。

例えば、基板／ゲート電極／絶縁体層（誘電体層）／ソース電極・ドレイン電極／半導体層という素子構造を有するトランジスタを製造する場合であれば、直列に配置されたゲート電極印刷装置、絶縁体層印刷装置、
20 ソース電極・ドレイン電極印刷装置、及び半導体層印刷装置に、帯状の基板を順次通す。そうすれば、前述のトランジスタの構成要素が基板上に連続的に形成されて、トランジスタが製造される。

このような連続的なトランジスタの製造方法は、設備の負荷が小さい、工程が短縮される、作業者の数を大幅に削減できる、低コストである等の
25 の利点がある。また、大面積の基板に一度に多数の薄膜トランジスタを容易に形成することができるので、大面積のディスプレイ装置を安価に

製造することができる。

- 印刷方法、塗布方法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、スプレイ法、ブレード塗布等の公知の方法が使用できる。複数の印刷装置及び／又は塗布装置において、同一の印刷方法、塗布方法を採用してもよいし、各構成要素毎に異なる印刷方法、塗布方法を採用してもよい。

このような連続的なトランジスタの製造ラインの下流側には、必要に応じて、溶媒を気化させる装置や、ポリアセン化合物の結晶成長を制御する装置を配してもよい。

- また、帯状の基板をロール状に巻いたものを用意して、このロールから印刷装置及び／又は塗布装置に基板を連続的に供給するようにすれば、設備全体を省スペース化することができる。また、基板の連続的な供給が容易となるので、トランジスタの生産速度が向上する。なお、このような基板の材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタクリレート等の樹脂が好適である。

- さらに、前述の連続的なトランジスタの製造ラインには、所望により保護層印刷装置、ガスバリア層印刷装置、透明電極印刷装置等を組み込んでもよい。そうすれば、より高度な構成の半導体素子（例えば、ディスプレイ装置用の薄膜トランジスタを備えた基板）を低コスト且つ高速に製造することができる。

このような連続的なトランジスタの製造方法について、図1を用いて説明する。図1は、直列に配置された複数の印刷装置からなるトランジスタ製造設備を示す概念図である。

- 巻き出しロール6から巻き出された帯状の基板12はゲート電極印刷ロール7に供給され、ゲート電極が印刷される。そして、誘電体層印刷

ロール 8, ソース電極及びドレイン電極印刷ロール 9, 半導体層印刷ロール 10 に順次供給され、誘電体層, ソース電極, ドレイン電極, 及び半導体層が印刷される。このようにして、基板 12 上にはゲート電極／誘電体層／ソース電極, ドレイン電極／半導体層という構造のトランジスタが形成され、巻き取りロール 11 に巻き取られる。

このように印刷、塗布等の方法により半導体素子を製造する場合には、構成要素である各電極、絶縁体層、半導体層を溶解する溶媒を使用する場合がある。すると、既に形成した下層の上に上層を積層する場合には、下層に前記溶媒が接触することとなるので、下層を構成する材料の前記溶媒に対する溶解性や膨潤性が問題となる。よって、これらのことを考慮して、使用する溶媒の種類を決定する必要がある。

また、印刷、塗布等の方法により形成した薄膜の側面に、膜厚と同程度の厚さの隔壁を形成して、薄膜が形成された面を平坦な面としてもよい。このような構成とすれば、積層された各層間に生じる段差を小さくすることができるので、電極間の短絡が防止され、且つ均一な厚さの層を形成しやすいという利点がある。

さらに、基板上に形成したパターンを基板から剥離して、別の基板に転写することも可能である。また、基板の表面と裏面との両面にそれぞれ半導体素子や配線を形成することや、積層された層間を連結する配線を形成することも可能である。

図面の簡単な説明

図 1 は、直列に配置された複数の印刷装置からなるトランジスタ製造設備を示す概念図である。

図 2 は、ナフタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 3 は、ペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 4 は、本発明の有機半導体素子の一実施形態である電界効果トランジスタの構成を示す断面図である。

図 5 は、電界効果トランジスタの電流電圧曲線である。

図 6 は、テトラメチルペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

5 図 7 は、テトラメチルペンタセン薄膜を用いたトランジスタの電流電圧曲線である。

図 8 は、テトラヘキシルペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 9 は、テトラヘキシルペンタセン薄膜を用いたトランジスタの電流電圧曲線である。

10 図 10 は、テトラブチルペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 11 は、テトラプロピルペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 12 は、テトラプロピルペンタセン薄膜を用いたトランジスタの電流電圧曲線である。

15 図 13 は、ビス（トリイソプロピルシリルエチニル）ペンタセン薄膜の X 線回折パターンである。

図 14 は、ビス（トリイソプロピルシリルエチニル）ペンタセン薄膜を用いたトランジスタの電流電圧曲線である。

図 15 は、有機半導体薄膜を用いたトランジスタの印刷法による製造工程を説明する断面図である。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る有機半導体溶液、有機半導体薄膜、有機半導体素子、及びその製造方法の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。

25 なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

はじめに、置換基を有していないボリアセン化合物（芳香環に結合し

ている水素原子が他の官能基に置換されていないポリアセン化合物)で形成された有機半導体薄膜、及びその有機半導体薄膜を用いた有機半導体素子について説明する。

〔実施例 1〕

- 5 ナフタセンを *o*-ジクロロベンゼンに溶解して、ナフタセン濃度が 5 質量%の溶液を調整した。該溶液をガラス基板上にキャストし乾燥して、膜厚 350 nm の薄膜を作製した。該薄膜の X 線回折パターン (Cu K α 線) を測定した結果、*c* 軸格子定数 1.3 nm の (00*n*) 面 (*n* = 1, 2, 3) のピークが出現し (図 2 を参照)、結晶性の薄膜であることが分かった。

〔実施例 2〕

- 15 ペンタセンを *o*-ジクロロベンゼンに溶解して、ペンタセン濃度が 0.05 質量%の溶液を調整した。該溶液をガラス基板上に数回塗布し乾燥して、膜厚 90 nm の薄膜を作製した。実施例 1 と同様に該ペンタセン薄膜の X 線回折パターンを測定した結果、*c* 軸格子定数 1.5 nm の (00*n*) 面 (*n* = 1, 2, 3, 4, 5) のピークが出現し (図 3 を参照)、結晶性の薄膜であることが分かった。

〔実施例 3〕

- 20 ヘキサセンについては、文献 (南方ら, ポリマー・アドバンス・テクノロジー, 5 巻, 602 頁 (1995 年)) の方法を採用した。すなわち、ナフタレンジアルデヒドとアントラセンジヒドロキノンとをアルカリ存在下のエタノール中で反応させて、ジヒドロキシヘキサセンキノン
- 25 を合成した。このジヒドロキシヘキサセンキノン
- をリチウムアルミニウムハイドライドで還元してジヒドロヘキサセンを合成し、さらにパラジウム触媒存在下の酸化第一銅で脱水素してヘキサセンを得た。そして、昇華精製によりヘキサセンの結晶粉末を得た。

このようにして合成したヘキサセンをo-ジクロロベンゼンに溶解して、ヘキサセン濃度が0.05質量%の溶液を調整した。不活性ガス雰囲気中で該溶液をガラス基板上に数回塗布し乾燥して、薄膜を作製した。実施例1と同様に該ヘキサセン薄膜のX線回折パターンを測定した結果、

5 格子定数1.8 nmの(00n)面(n=2, 3)のピークが出現し、結晶性の薄膜が形成されていることが分かった。

〔実施例4～9及び比較例1～4〕

実施例1と同様にして、各種溶媒にポリアセン化合物を溶解させて溶液を調整し、該溶液から薄膜を作製した。そして、該薄膜のX線回折パ

10 ターンを測定した。ポリアセン化合物及び溶媒の種類、溶液の濃度、薄膜の厚さ、薄膜の結晶性を表1にまとめて示す。

表1から分かるように、実施例4～9は、実施例1～3と同様に、c軸配向の結晶性を有する薄膜が得られた。それに対して、比較例1～4は、ポリアセン化合物の溶解性が極めて低い溶媒を用いたので、ポリア

15 セン化合物をほとんど溶解することができず、薄膜は得られなかった。なお、表1中の「<0.01」は、ポリアセン化合物の濃度が0.01質量%未満であることを示している。

〔表 1〕

	ポリアセン化合物 種類	濃度 (質量%)	溶媒	有機半導体 薄膜の厚さ (nm)	有機半導体薄膜の 結晶性
実施例 4	テトラセン	1.5	クロロホルム	600	結晶性, c 軸配向
実施例 5	テトラセン	0.4	トルエン	200	結晶性, c 軸配向
実施例 6	テトラセン	0.2	メシチレン	100	結晶性, c 軸配向
実施例 7	テトラセン	0.08	プロピルカーボネート	80	結晶性, c 軸配向
実施例 8	テトラセン	0.05	γ-ブチロラクトン	50	結晶性, c 軸配向
実施例 9	ペンタセン	0.09	クロロホルム	120	結晶性, c 軸配向
比較例 1	テトラセン	<0.01	n-プロパノール	—	—
比較例 2	テトラセン	<0.01	ジエチルエーテル	—	—
比較例 3	テトラセン	<0.01	酢酸エチル	—	—
比較例 4	ペンタセン	<0.01	シクロヘキサン	—	—

〔実施例 5〕

ヨウ素を 3 質量%溶解させた o-ジクロロベンゼンに、ペンタセンを溶解して溶液を調整した（ペンタセン 0.08 質量%、ヨウ素 3 質量%、

5 ージクロロベンゼン 96.92 質量%)。該溶液を実施例 2 と同様にガラス基板上に塗布し乾燥して、膜厚 150 nm の薄膜を作製した。上記と同様に該ペンタセン薄膜の X 線回折パターンを測定した結果、c 軸格子定数 1.9 nm の (00n) 面 (n=1~8) のピークが出現し、
5 結晶性の薄膜が形成していることが分かった。

この薄膜はやや赤色味を帯びており、ヨウ素がドーパントとして含有されていることが、可視吸収スペクトル測定における 320 nm 及び 500 nm 付近の吸収により確認できた。

10 このようなペンタセン薄膜を、金電極を蒸着形成したガラス基板に上記と同様にして形成した。電極間抵抗よりペンタセン薄膜の電気伝導度を測定した結果、0.1 S/cm (1/ohm·cm) であった。

〔実施例 6〕

15 実施例 5 で作製したヨウ素を含有するペンタセン薄膜を、不活性ガス気流中において 150℃ で 10 分間加熱した。加熱後のペンタセン薄膜の X 線回折パターンを測定した結果、c 軸格子定数 1.5 nm の (00n) 面 (n=2~6) のピークが確認され、実施例 2 で作製したペンタセン薄膜と同様の結晶が形成していることが分かった。なお、加熱処理後のペンタセン薄膜は青色を呈していて、可視吸収スペクトル測定において前述のヨウ素由来の吸収が消失していることにより、ヨウ素が薄膜
20 から脱離したことが分かった。

実施例 5 で作製した、金電極を蒸着形成したガラス基板に形成したペンタセン薄膜に、上記と同様の加熱処理を施した。このようにしてヨウ素を薄膜から脱離させた後、電気伝導度を測定した結果、 10^{-4} S/cm であった。

25 〔実施例 7〕

ブチルリチウムのテトラヒドロフラン (THF) - トルエン溶液 (ブ

チルリチウム 3 質量%、THF/トルエン=10/90) 中に、不活性
ガス雰囲気中で金属リチウムを分散し、次いでペンタセン粉末を加え溶
解させ溶液を調整した。得られた溶液を濾過して、溶け残ったペンタセ
ン粉末及び金属リチウムを濾取した。この濾取物をメタノールで洗浄す
ることにより金属リチウムのみを溶解させ、残ったペンタセン粉末を乾
燥して定量した。その結果、調整した溶液のペンタセン濃度は 0.06
質量%であることが分かった。

上記ペンタセン溶液を不活性ガス気流中でガラス基板上に塗布し乾燥
して、膜厚 20.6 nm の薄膜を作製した。この薄膜の電気伝導度を実
施例 5 で用いた方法で測定した結果、0.002 S/cm であった。こ
の結果から、金属リチウム又はプチルリチウムがドーパントとして作用
していて、抵抗値が低下したことが分かる。

〔実施例 8〕

本発明の有機半導体素子の一実施形態である電界効果トランジスタを、
図 4 を参照しながら説明する。

電子線蒸着金薄膜をパターニングして得たゲート電極 2 と、スパッタ
リングによる SiO₂ をリアクティブイオンエッチング (RIE) でパ
ターニングして得た絶縁体層 3 と、電子線蒸着金薄膜をパターニングし
て得たソース電極、ドレイン電極 4、4 と、をガラス基板 5 上に順次積
層した。そして、その上に実施例 2 のペンタセン溶液を塗布し乾燥して
有機半導体薄膜 1 を形成し、トランジスタを作製した。

このトランジスタについて、ゲート電圧を 10 V 及び -30 V とした
ときのソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン
電極の間の電流を測定した (図 5 の電流電圧曲線を参照)。その結果、
on/off 電流比が 10⁵ で、移動度が 0.2 cm²/V・s であり、
電界効果トランジスタとして作動していることが分かった。

〔実施例 9〕

基板としてポリエチレンテレフタレートフィルムを用いたことと、有機半導体溶液として実施例 5 の溶液を用いたことを除いては、実施例 8 と同様にしてトランジスタを作製した。そして、該トランジスタを 120℃の温度で 10 分間加熱処理した。

こうして得られたトランジスタについて、実施例 8 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、on/off 電流比が 10^5 で、移動度が $0.2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

次に、置換基を有するポリアセン化合物（芳香環に結合している水素原子のうち少なくとも 1 個が他の官能基に置換されているポリアセン化合物）で形成された有機半導体薄膜、及びその有機半導体薄膜を用いた有機半導体素子について説明する。まず、置換基を有するポリアセン化合物の合成方法について説明する。

2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンは、ベンゼンジフランをベンゼンテトラアルデヒドに替えた以外は、文献（ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー、第 114 巻、1388 ページ（1992 年））と同様の方法で合成した。

2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンは、文献（オーガニック・レターズ、第 2 巻、85 ページ（2000 年））と同様の方法で合成した。

2, 3, 9, 10-テトラブチルペンタセンは、n-ヘキシルリチウムを n-ブチルリチウムに替えた以外は、前述の 2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンとほぼ同様の方法で合成した。

2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンは、n-ヘキシルリチウムを n-プロピルマグネシウムプロマイドに替えた以外は、前述の 2,

3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンとほぼ同様の方法で合成した。

5, 7, 12, 14-テトラフルオロペンタセンは、ペンタセンテトロンを還元し、さらにトシル化及びフッ素化することにより合成した。

2, 3-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンは、文献(オーガニック・レターズ, 第2巻, 85ページ(2000年))と同様の方法で合成した。

2, 3-ジフルオロペンタセンは、2, 3-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンの合成の途中で得られる2, 3-ジプロモペンタセンをフッ素化することにより合成した。

6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンは、6, 13-ペンタセンキノンとn-プロピルマグネシウムクロライドとトリイソプロピルシリルアセチレンとのグリニャール反応により合成した。

6, 13-ジフェニルペンタセンは、6, 13-ペンタセンキノンとフェニルマグネシウムブロマイドとのグリニャール反応により合成した。

5, 7, 12, 14-テトラフェニルペンタセンは、5, 7, 12, 14-ペンタセンテトロンとフェニルマグネシウムブロマイドとのグリニャール反応により合成した。

6, 13-ビス(トリメチルシリルジエチニル)ペンタセンは、6, 13-ペンタセンキノンを出発物質として合成した。すなわち、6, 13-ペンタセンキノンとn-プロピルマグネシウムクロライドとトリイソプロピルシリルアセチレンとを反応させて、6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンを得、それを臭素化した後にトリメチルシリルアセチレンと反応させた。

ペンタセンの中央環にテトラクロロベンゼンが付加した化合物を、文献(アドバンスド・マテリアルズ, 第11巻, 480ページ(1999

年)) を参考に合成した。

〔実施例 10〕

前述のようにして合成した 2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンを窒素雰囲気下でメシチレンに溶解し、0.3 質量% 溶液を調整した。
5 この溶液を 2 インチシリコンウェファァー上にスピンコート塗布 (回転速度 1000 rpm、15 秒間) した後、メシチレンを気化させて厚さ 120 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 1.8 nm の回折ピーク ((001)、(002)、(003) 面) が観測された
10 (図 6 を参照)。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して 2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、表面に厚さ 200 nm の熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板に、電子線蒸着法により厚さ 50 nm の金薄膜を形成した。次いで、該
15 金薄膜の表面にレジスト (東京応化工業株式会社製、OFPR-80) を塗布し、露光してパターニングした後、王水エッチングにより電極パターンを形成した。該電極パターンを有する表面に前記テトラメチルペンタセン溶液をスピンコート塗布して、厚さ 120 nm の薄膜を形成した。このようにして、金電極をソース電極及びドレイン電極とし、シリ
20 コン基板をゲート電極とした電界効果トランジスタを形成した。

ソース電極及びドレイン電極の電極コンタクトは、プローバーでタングステン針を操作して、電極表面に被覆されたテトラメチルペンタセン膜を削り取って調査した。ゲート電圧を 10 V から -40 V まで 10 V
ステップで変化させるとともに、ドレイン電圧を 0 V から -40 V まで
25 変化させて、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した (図 7 を参照)。その結果、電流飽和

が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.35 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 11〕

前述のようにして合成した 2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタ
5 センを窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、1質量%溶液を調整した。この溶液をシリコンウエファー上にスピコート塗布（回転速度 2500 rpm、15秒間）した後、トルエンを気化させて厚さ 210 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 2.9 nm
10 の回折ピーク（(002)、(003)、(004) 面）が観測された（図 8 を参照）。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して 2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の
15 表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記テトラヘキシルペンタセン溶液をスピコート塗布して、厚さ 220 nm の薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様にして、
ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の
20 間の電流を測定した（図 9 を参照）。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.08 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 12〕

前述のようにして合成した 2, 3, 9, 10-テトラブチルペンタセ
25 ンを窒素雰囲気下でメシチレンに溶解し、1質量%溶液を調整した。表面を酸化したシリコン基板にこの溶液をディップコート塗布した後、メ

シチレンを気化させて厚さ 50 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 2.5 nm の回折ピーク ((002)、(003)、(004) 面) が観測された (図 10 を参照)。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して 2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記テトラプロピルペンタセン溶液をディップコート塗布して、厚さ 50 nm の薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様に、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.28 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 13〕

前述のようにして合成した 2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンを窒素雰囲気下でメシチレンに溶解し、1 質量% 溶液を調整した。表面を酸化したシリコン基板にこの溶液をスピコート塗布 (回転速度 3000 rpm、10 秒間) した後、メシチレンを気化させて厚さ 80 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 2.1 nm の回折ピーク ((001)、(002)、(003)、(004) 面) が観測された (図 11 を参照)。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して 2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記テトラプロピルペンタセン溶液をスピンコート塗布して、厚さ 90 nm の薄膜を形成した。

- 5 このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した（図 12 を参照）。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.35 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

10 〔実施例 14〕

- 前述のようにして合成した 5, 7, 12, 14-テトラフルオロペンタセンを窒素雰囲気下で o-ジクロロベンゼンに溶解し、1 質量% 溶液を調整した。シリコン基板上に粘着したポリエステルフィルム（厚さ 188 μm ）にこの溶液をスピンコート塗布（回転速度 500 rpm、15 秒間）した後、o-ジクロロベンゼンを気化させて厚さ 60 nm の薄膜を得た。

- 実施例 10 と同様にして電界効果トランジスタを形成して、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めた
- 20 キャリア移動度は $0.05 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

 〔実施例 15〕

- 前述のようにして合成した 2, 3-ビス（トリイソプロピルシリルエチニル）ペンタセンを窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、0.5 質量% 溶液を調整した。この溶液をガラス基板にスピンコート塗布（回転速度
- 25 3000 rpm、10 秒間）した後、トルエンを気化させて厚さ 550 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造をX線回折で評価した結果、面間距離2.1 nmの回折ピーク((001)、(002)、(003)、(004)面)が観測された(図13を参照)。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して2, 3-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例10と同様に、熱酸化膜を形成したn型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前述の2, 3-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン溶液をスピンコート塗布して、厚さ600 nmの薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例10と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した(図14を参照)。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.08 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例16〕

前述のようにして合成した2, 3-ジフルオロペンタセンを窒素雰囲気下でo-ジクロロベンゼンに溶解し、0.1質量%溶液を調整した。この溶液をガラス基板にスピンコート塗布(回転速度3000 rpm、10秒間)した後、o-ジクロロベンゼンを気化させて厚さ50 nmの薄膜を得た。

得られた薄膜の構造をX線回折で評価した結果、面間距離1.6 nmの回折ピークが観測された。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して2, 3-ジフルオロペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様にして電界効果トランジスタを形成して、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

5 〔実施例 17〕

前述のようにして合成した 6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンを窒素雰囲気下でメシチレンに溶解し、0.2 質量% 溶液を調整した。この溶液をガラス基板にスピンコート塗布(回転速度 500 rpm、15 秒間)した後、メシチレンを気化させて厚さ 1
10 60 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 1.7 nm の回折ピークが観測され、トリイソプロピルシリルエチニル基が基板面に対して垂直方向に配向して 6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセンが結晶化していることが分かった。

15 また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記 6, 13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン溶液をスピンコート塗布して薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様にして、
20 ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.12 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

 〔実施例 18〕

前述のようにして合成した 2, 3, 9, 10-テトラブチルペンタセンを窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、0.2 質量% 溶液を調整した。
25 この溶液をガラス基板にスプレー塗布した後、トルエンを気化させて厚

さ 250 nm の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 2.0 nm の回折ピーク ((001)、(002)、(003) 面) が観測された。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して 2, 3, 9, 10-テトラブチルペンタセンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記テトラブチルペンタセン溶液をスプレー塗布して、厚さ 50 nm の薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 19〕

ガラス基板 (日本電気硝子株式会社製の無アルカリガラス、厚さ 0.6 mm) 上にニッケル薄膜を電子線蒸着 (膜厚 50 nm) した。このニッケル薄膜の上にフォトレジスト (東京応化工業株式会社製、OFPR-80) を塗布し、フォトマスク (キャノン株式会社製、PLA) を用いて露光及び現像を行った。そして、濃硝酸と濃塩酸と水を 1:1:3 (質量比) で混合した酸でニッケル薄膜をエッチングし、さらに残存したフォトレジストを溶解してゲート電極のパターンを形成した。

このようにして形成したニッケル薄膜のパターン上に、0.5 Pa の圧力下アルゴンガスを流しながら SiO_2 を RF スパッタリング (株式会社芝浦製作所製の CFS スパッタ機を使用、基板温度は 120°C) して膜厚 200 nm の SiO_2 薄膜を形成した。

次に、この基板の表面に前記フォトリソを塗布し、前述と同様に
フォトリソを用いて露光及び現像を行った。そして、電子線蒸着によ
り厚さ 10 nm のチタン薄膜を形成後、厚さ 40 nm の金薄膜を積層し、
さらに、アセトンによるリフトオフを行いチタン及び金薄膜のパターン
5 を形成した。

さらに、この基板の表面に前述の 2, 3, 9, 10-テトラブチルペ
ンタセンのトルエン溶液をスピコート塗布して、膜厚 110 nm の薄
膜を形成し、トランジスタを作製した。得られたトランジスタのソース
電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電
10 流を測定し、そこからキャリア移動度を求めたところ $0.18 \text{ cm}^2 /$
 $\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 20〕

基板を芳香族ポリアミドフィルム（旭化成株式会社製のアラミカ、膜
厚 $4.5 \mu\text{m}$ ）に代えた以外は実施例 19 と同様にしてトランジスタを
15 作製した。このトランジスタのソース電極とドレイン電極の間の電圧及
びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定し、そこからキャリア移
動度を求めたところ $0.22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 21〕

ガラス基板（コーニング社製の低アルカリガラス 7124）上にニ
20 ッケル薄膜を電子線蒸着（膜厚 50 nm）した。このニッケル薄膜の上
にフォトリソ（東京応化工業株式会社製、OFPR-80）を塗布
し、フォトリソ（キャノン株式会社製、PLA）を用いて露光及び現
像を行った。そして、濃硝酸と濃塩酸を 1 : 1（質量比）で混合し水で
希釈した酸溶液でニッケル薄膜をエッチングし、さらに残存したフォ
25 リソを溶解してゲート電極のパターン及びゲートラインを形成した。

このようにして形成したニッケル薄膜のパターン上に、実施例 19 と

同様にRFースパッタリングを行って膜厚200nmのSiO₂絶縁層を形成し、反応性イオンエッチング（メタン-アルゴンガスのプラズマエッチング）によりパターニングした。さらに、その上に、0.4Paの圧力下アルゴンガスを流しながらインジウムすず酸化物をRFースパッタリング（株式会社芝浦製作所製のCFSスパッタ機を使用）して、
5 膜厚150nmのインジウムすず酸化物薄膜を形成した。なお、ターゲットは、酸化インジウム/酸化すず=1/9の焼結体を使用した。

次に、実施例19と同様に、この基板の表面にフォトレジストを塗布し、フォトマスクを用いて露光及び現像を行った。そして、希塩酸でエッチングした後、さらにフォトレジストの塗布と、フォトマスクを用いた露光及び現像とを行った。得られたレジストパターン上に、電子線蒸着により厚さ10nmのチタン薄膜を形成後、厚さ40nmの金薄膜を積層した。さらに、アセトンによるリフトオフを行い、ソース電極、ドレイン電極のパターン及びデータラインを形成した。

10 この基板の表面に前述の2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンのトルエン溶液をスクリーン印刷により塗布して、ソース電極とドレイン電極とを連結するように両電極の間の部分に2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンの半導体薄膜（膜厚100nm）を形成した。

15 なお、ゲートラインとデータラインとによって区画された画素のサイズは1mm×1mmであり、各画素中に形成されたインジウムすず酸化物薄膜領域のサイズは0.8mm×0.7mmである。また、トランジスタのソース電極及びドレイン電極の幅は20μm、長さは800μmで、画素数は16×64である。

20 さらに、この基板の表面にポリビニルアルコール（アルドリッチ社製、分子量2万）の0.5質量%水溶液を塗布し乾燥して、膜厚40nmのポリビニルアルコール被膜を形成した。さらに、その上に2, 3, 5-

トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物とジアミノジフェニルメタンとをN-メチル-2-ピロリドン中で加熱して反応させて得たポリイミド溶液をスピンコート塗布し、130℃で加熱処理して液晶配向膜を形成した。そして、この液晶配向膜にラビング処理を施した。

- 5 次に、この基板の表面の周辺部分に、10 μ mのガラススペーサを含有させたエポキシ樹脂（スリーボンド社製3026）を塗布した。そして、インジウムスズ酸化物薄膜を全面に備えたガラス板を、インジウムスズ酸化物薄膜を備える面を内側にして前記基板に重ねた。そうすると、
- 10 基板とガラス板との間に、前記ガラススペーサの大きさに応じた隙間が生じることとなる。なお、エポキシ樹脂は前記周辺部分の全体には塗布しておらず、一部塗布しない部分を設けている。この部分は、基板とガラス板との間の隙間に液晶性物質を注入するための注入口となる。

- ツイストネマティック液晶性を示す液晶性物質（4-シアノフェニル-4'-ペンチルシクロヘキサン）及び粒径5 μ mのスペーサ（日本触媒化学工業株式会社製エピスタ）を前記注入口から注入し、この注入口を前記エポキシ樹脂で封止した。最後に、ガラス板の表面に偏光膜を取り付けて、液晶表示パネルを完成した。
- 15

- この液晶表示パネルのデータライン取り出し電極とゲートライン取り出し電極とに、異方性導電性膜を介してドライバが接続されたフレキシブルパターン配線を接続した。そして、外部パルスジェネレータを用いて画素を駆動すると、液晶表示パネルにパターン表示をさせることができた。
- 20

〔実施例22〕

- 実施例21において製造した各電極及び半導体薄膜を設けたガラス基板上に、電子輸送層及び発光層となるアルミキノリロール錯体薄膜（膜厚50nm）を形成し、さらに、膜厚30nmのトリフェニルジアミン
- 25

誘導体（N，N'－ジフェニル－N，N'－ジトルイルベンジジン）薄膜を形成した。さらに、膜厚100nmの銀マグネシウム薄膜を形成した後、インジウムスズ酸化物薄膜を全面に備えたガラス板を、インジウムスズ酸化物薄膜を備える面を内側にして前記ガラス基板上に載置した。

5 そして、実施例21と同様の配線を施した。

このようにして得られた発光ディスプレイ装置は、外部パルスジェネレータを用いて画素を駆動することにより、パターン発光させることができた。

〔実施例23〕

10 前述のようにして合成した6，13－ジフェニルペンタセンを窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、1質量％溶液を調整した。この溶液をシリコンウエファー上にスピコート塗布（回転速度2500rpm、15秒間）した後、トルエンを気化させて厚さ350nmの薄膜を得た。

15 得られた薄膜の構造をX線回折で評価した結果、面間距離1.47nmの回折ピーク（（001）、（002）、（003）面）が観測された。この面間距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対して垂直方向に配向して6，13－ジフェニルペンタセンが結晶化していることが分かった。

20 また、実施例10と同様に、熱酸化膜を形成したn型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記6，13－ジフェニルペンタセン溶液をスピコート塗布して、厚さ380nmの薄膜を形成した。

25 このような電界効果トランジスタについて、実施例10と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.05\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

〔実施例 24〕

前述のようにして合成した 5, 7, 12, 14-テトラフェニルペン
タセンを窒素雰囲気下でメシチレンに溶解し、1 質量% 溶液を調整した。
この溶液をシリコンウエファー上にスピンコート塗布（回転速度 250
5 0 r p m、15 秒間）した後、メシチレンを気化させて厚さ 400 nm
の薄膜を得た。

得られた薄膜の構造を X 線回折で評価した結果、面間距離 1.49 nm
m の回折ピーク（（001）、（002）面）が観測された。この面間
距離は分子の長軸の長さに対応することから、分子の長軸が基板面に対
10 して垂直方向に配向して 5, 7, 12, 14-テトラフェニルペンタセ
ンが結晶化していることが分かった。

また、実施例 10 と同様に、熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の
表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パター
ンを有する表面に前記 5, 7, 12, 14-テトラフェニルペンタセン
15 溶液をスピンコート塗布して、厚さ 400 nm の薄膜を形成した。

このような電界効果トランジスタについて、実施例 10 と同様にして、
ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の
間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域か
ら求めたキャリア移動度は $0.03 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔実施例 25〕

20 電極、絶縁層、及び半導体層を印刷法により形成して薄膜トランジス
タを製造する方法を、図 15 を参照しながら説明する。

ガラス基板 5（コーニング社製の無アルカリガラス 0317、厚さ
0.5 mm）にカーボンペースト（アチソン社製 JEF010）をスク
25 リーン印刷により塗布して、ゲート電極 2 のパターンを形成した。

次に、ポリアクリロニトリル（アルドリッチ社製、数平均分子量 22

600) のN-メチル-2-ピロリドン溶液(1質量%)を均一に塗布して、膜厚220 nmの絶縁層3を形成した。

そして、このガラス基板5に無電解金メッキ液(株式会社高純度化学研究所製K-24N)をインクジェット印刷によりパターン塗布した。

- 5 そして、90℃に加熱し金薄膜(膜厚60 nm)のパターンを形成して、ソース電極4とドレイン電極4を形成した。

- 10 水洗及び乾燥を行った後、前述の2, 3, 9, 10-テトラメチルペンタセンのメシチレン溶液(0.3質量%)を、シリコンゴム製の印刷版を用いてガラス基板5にパターン印刷して、厚さ120 μmの半導体層1を形成した。

このようにして得られたトランジスタについて、実施例10と同様に、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.28 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

- 15 〔実施例26〕

- 20 前述のようにして合成した6, 13-ビス(トリメチルシリルジエチニル)ペンタセンを窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、1質量%溶液を調整した。この溶液をガラス基板上にスピコート塗布(回転速度2500 rpm、15秒間)した後、トルエンを気化させて厚さ0.6 μmの薄膜を得た。

- 25 この薄膜にフォトマスクを介して紫外線を照射した後、ガラス基板をエタノールとトルエンの混合液(エタノール/トルエン=2/1)に浸漬して、未照射部の6, 13-ビス(トリメチルシリルジエチニル)ペンタセンを除去した。紫外線の照射によりエチニル基が反応して変性しているため、照射部には薄膜が残存しパターンが形成された。

得られた薄膜の構造をX線回折で評価した結果、面間距離1.82 nm

mの回折ピーク（（001）、（002）面）が観測された。

また、実施例10と同様に、厚さ200nmの酸化膜を有するn型シリコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記6, 13-ビス（トリメチルシリルジエチニル）ペンタセン溶液をスピコート塗布して、厚さ0.6nmの薄膜を形成した。そして、前述と同様にフォトマスクを介して紫外線を照射してパターニングを行って、トランジスタを形成した。

このようなトランジスタについて、実施例10と同様にして、ソース電極とドレイン電極の間の電圧及びソース電極とドレイン電極の間の電流を測定した。その結果、電流飽和が観測され、この飽和領域から求めたキャリア移動度は $0.12 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

〔比較例〕

前述のようにして合成したペンタセンの中央環にテトラクロロベンゼンが付加した化合物を窒素雰囲気下でトルエンに溶解し、1質量%溶液を調整した。

この溶液をガラス基板にブレード塗布により塗布し、乾燥して薄膜を形成した。この薄膜の膜厚を触針式膜厚計で測定したところ220nmであった。

次に、このガラス板を石英管に入れ、加熱炉を用いてアルゴンガス気流下で加熱した。このとき、200℃までは昇温速度50℃/分で昇温し、200℃で10分加熱した。

得られた薄膜の膜厚を測定したところ、50～150nmの膜厚分布を有していて、表面の荒れた膜であった。この薄膜の構造をX線回折で評価した結果、わずかにピーク（ 2θ ：6.6°、面間距離：1.5nm）が観測された。

また、実施例10と同様に、厚さ200nmの酸化膜を有するn型シ

リコン基板の表面に金薄膜からなる電極パターンを形成した。そして、該電極パターンを有する表面に前記トルエン溶液を塗布して、前述と同様に 200℃ で加熱処理した。

5 このようにして基板上に形成された素子の隣接する金電極パッド（ソース電極、ドレイン電極）と該基板の裏面のゲート電極とをタングステン針プローバーによって連通させ、実施例 10 と同様にして両金電極間の電流及び電圧を測定した。なお、金電極のチャネル幅は 50 μm で、チャネル長は 500 μm である。

10 ゲート電極の電圧を -90 V、ドレイン電極の電圧を -50 V として測定した結果、電流値は約 130 nA であり、これより求めたキャリア移動度は $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

産業上の利用可能性

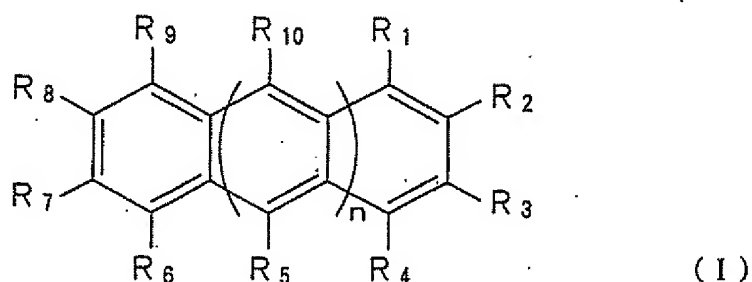
15 以上のように、本発明の有機半導体溶液によれば、欠陥のないポリアセン化合物薄膜を低コスト且つ容易に形成することが可能である。

また、本発明の有機半導体薄膜は欠陥がほとんどなく、さらに高結晶性であるので、半導体特性が大変優れている。

さらに、本発明の有機半導体素子は、優れた電子特性を有している。

請求の範囲

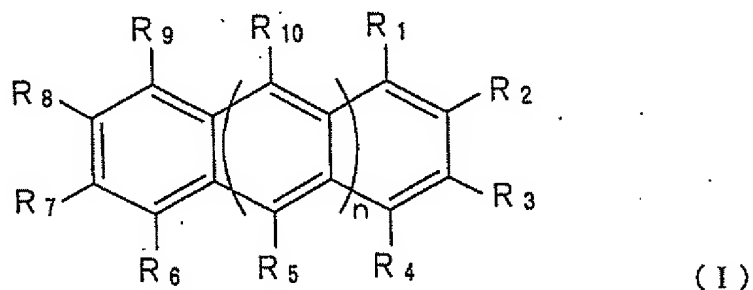
1. ポリアセン化合物と、該ポリアセン化合物を溶解可能なポリアセン化合物可溶性溶媒で少なくとも一部が構成された溶媒と、を含有し、
 5 前記ポリアセン化合物可溶性溶媒が、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、ラクトン化合物、及びカーボネート化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする有機半導体溶液。
2. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 $R_1 \sim R_{10}$ を有する化合物であり、これらの官能基 $R_1 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シアニ基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は
 10 水素原子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体溶液。



ただし、化学式 (I) 中の n は 2 ~ 7 の整数である。

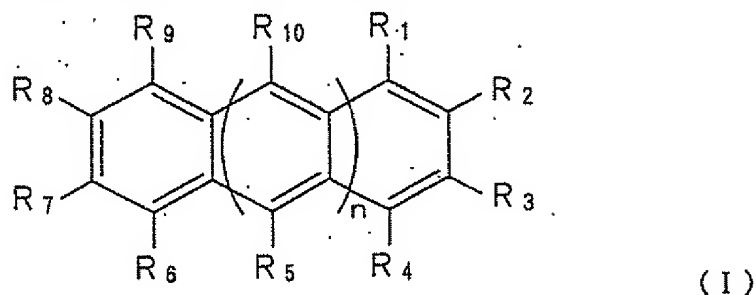
3. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 $R_1 \sim R_{10}$ を有する化合物であり、官能基 R_2, R_3, R_7, R_8 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭
- 20

- 化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシル基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部及び官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} は水素原子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体溶液。
- 5



ただし、化学式 (I) 中の n は 2~7 の整数である。

4. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 R_1 ~ R_{10} を有する化合物であり、官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシル基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部及び官能基 R_2 , R_3 , R_7 , R_8 は水素原子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体溶液。
- 10



ただし、化学式 (I) 中の n は 2～7 の整数である。

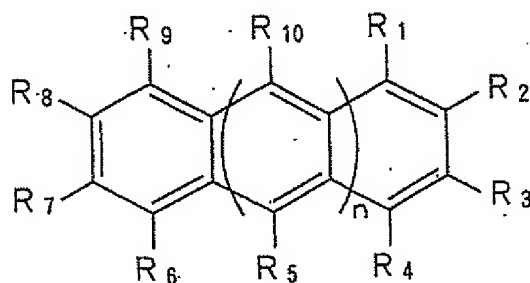
5. 前記芳香族ハロゲン化炭化水素がジハロゲン化芳香族炭化水素であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の有機半導体溶液。

5 6. 前記ポリアセン化合物の含有量が全体の 0.01～8 質量%であり、前記ポリアセン化合物可溶性溶媒の含有量が全体の 10～99.9 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の有機半導体溶液。

7. 前記ポリアセン化合物と電荷移動錯体を形成可能な電子供与性分子又は電子受容性分子を、全体の 10 質量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記載の有機半導体溶液。

8. ポリアセン化合物を含有することを特徴とする有機半導体薄膜。

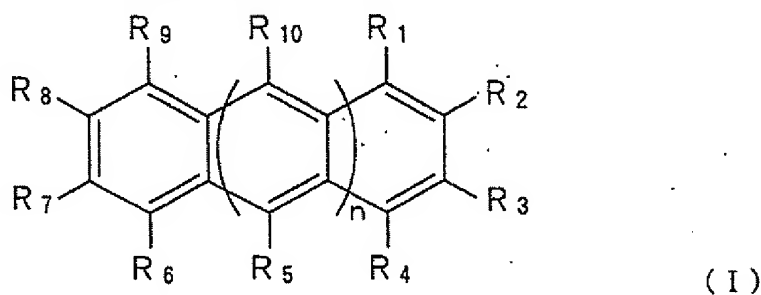
9. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 $R_1 \sim R_{10}$ を有する化合物であり、これらの官能基 $R_1 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子であることを特徴とする請求の範囲第 8 項に記載の有機半導体薄膜。



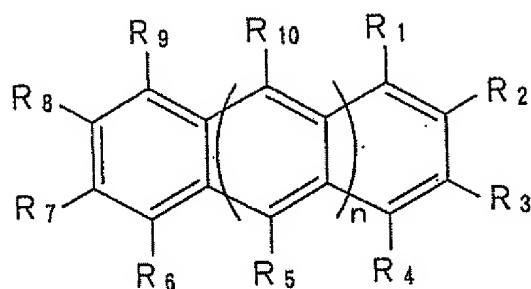
(I)

ただし、化学式 (I) 中の n は 2 ~ 7 の整数である。

10. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 R_1 ~ R_{10} を有する化合物であり、官能基 R_2 , R_3 , R_7 , R_8 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シアン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基であり、他部及び官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} は水素原子であることを特徴とする請求の範囲第 8 項に記載の有機半導体薄膜。



10. ただし、化学式 (I) 中の n は 2 ~ 7 の整数である。
11. 前記ポリアセン化合物は、化学式 (I) で表される官能基 R_1 ~ R_{10} を有する化合物であり、官能基 R_1 , R_4 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{10} のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン基、アシル基、エステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基、シア
15. ン基、シリル基、光反応性基、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基であり、他部及び官能基 R_2 , R_3 , R_7 , R_8 は水素原子であることを特徴とする請求の範囲第 8 項に記載の有機半導体薄膜。



(I)

ただし、化学式 (I) 中の n は 2～7 の整数である。

12. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させてなる有機半導体薄膜。

13. 請求の範囲第7項に記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させてなる有機半導体薄膜であって、前記電子供与性分子又は前記電子受容性分子の少なくとも一部が除去されていることを特徴とする有機半導体薄膜。

14. 基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることを特徴とする請求の範囲第8項～第13項のいずれかに記載の有機半導体薄膜。

15. キャリア移動度が $0.03 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第8項～第14項のいずれかに記載の有機半導体薄膜。

16. 輻射エネルギーの照射による前記光反応性基の反応によって変性していることを特徴とする請求の範囲第9項～第15項のいずれかに記載の有機半導体薄膜。

17. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させて形成した有機半導体薄膜に、前記ポリアセン化合物と電荷移動錯体を形成可能な電子供与性分子又は電子受容性分子

をドーピングすることを特徴とする有機半導体薄膜の製造方法。

18. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の有機半導体溶液から前記溶媒を気化させるに際して、温度勾配、電場、及び磁場のうち少なくとも1つを印加して、前記ポリアセン化合物の結晶成長を制御することを特徴とする有機半導体薄膜の製造方法。

19. 請求の範囲第8項～第16項のいずれかに記載の有機半導体薄膜、又は、請求の範囲第17項若しくは第18項に記載の有機半導体薄膜の製造方法により製造された有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする有機半導体素子。

20. 前記有機半導体薄膜のキャリア移動度が $0.03 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の有機半導体素子。

21. ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を、請求の範囲第8項～第16項のいずれかに記載の有機半導体薄膜、又は、請求の範囲第17項若しくは第18項に記載の有機半導体薄膜の製造方法により製造された有機半導体薄膜で構成したことを特徴とするトランジスタ。

22. 前記有機半導体薄膜のキャリア移動度が $0.03 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載のトランジスタ。

23. 請求の範囲第19項若しくは第20項に記載の有機半導体素子又は請求の範囲第21項若しくは第22項に記載のトランジスタを製造するに際して、前記有機半導体素子又は前記トランジスタが備える電極、誘電体層、及び半導体層を、液体の印刷又は塗布によって形成することを特徴とする有機半導体素子の製造方法。

24. 多数の画素からなる画素面を備えるディスプレイ装置において、

請求の範囲第 19 項若しくは第 20 項に記載の有機半導体素子又は請求の範囲第 21 項若しくは第 22 項に記載のトランジスタを、前記各画素に設けたことを特徴とするディスプレイ装置。

25. 請求の範囲第 24 項に記載のディスプレイ装置を製造するに際して、前記有機半導体素子又は前記トランジスタが備える電極、誘電体層、及び半導体層を、液体の印刷又は塗布によって形成することを特徴とするディスプレイ装置の製造方法。
- 5

図 1

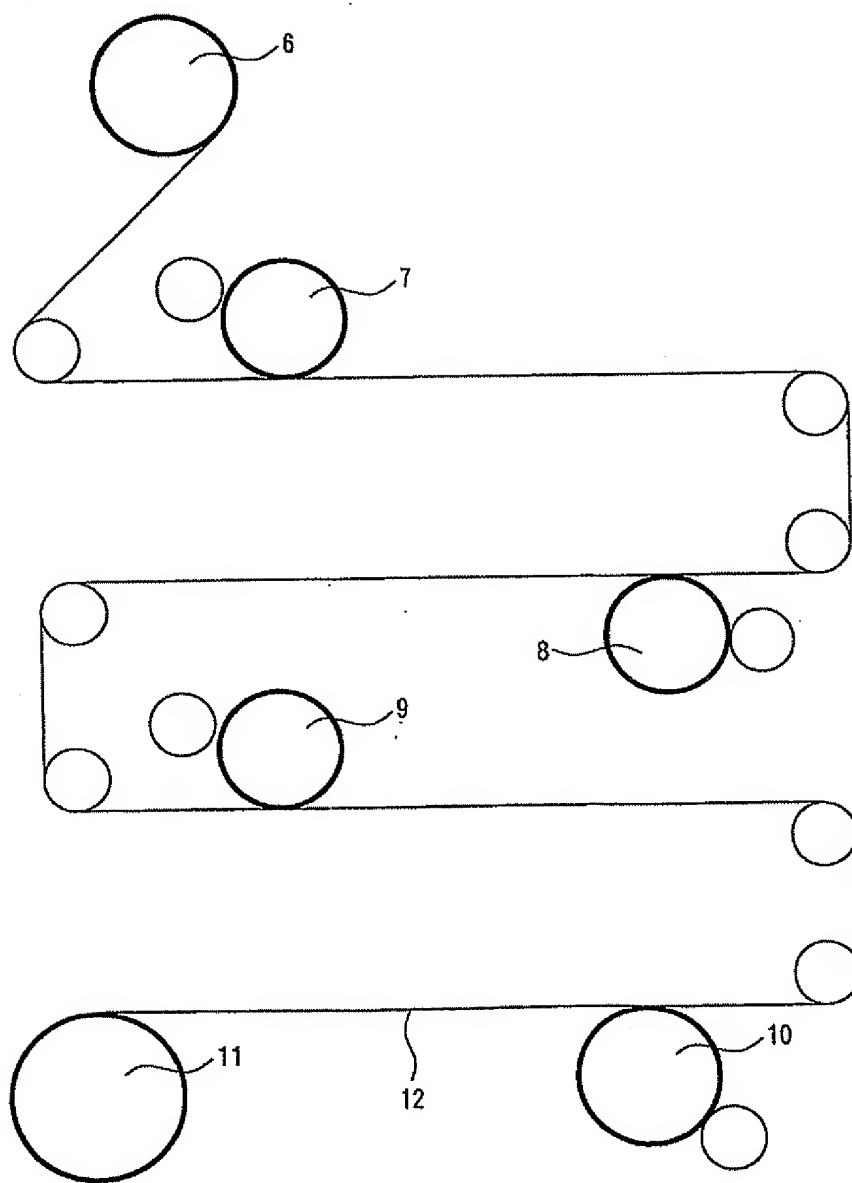


図 2

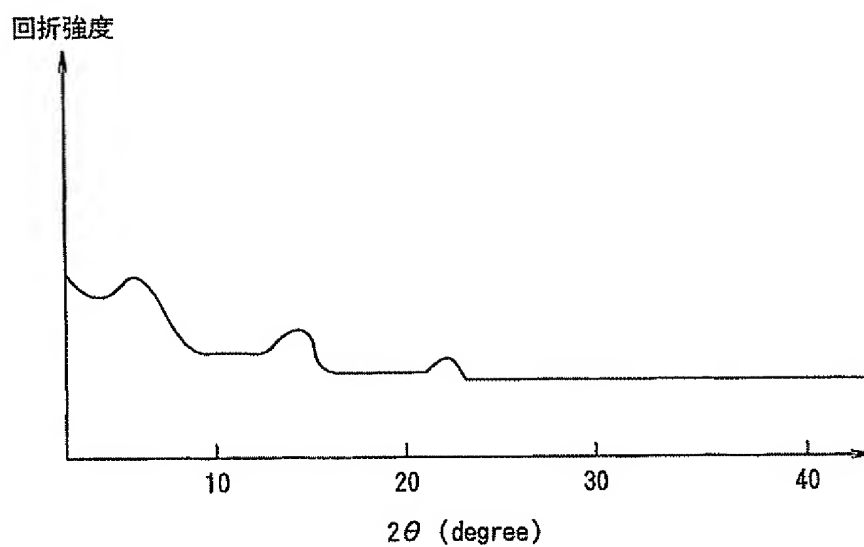


図 3

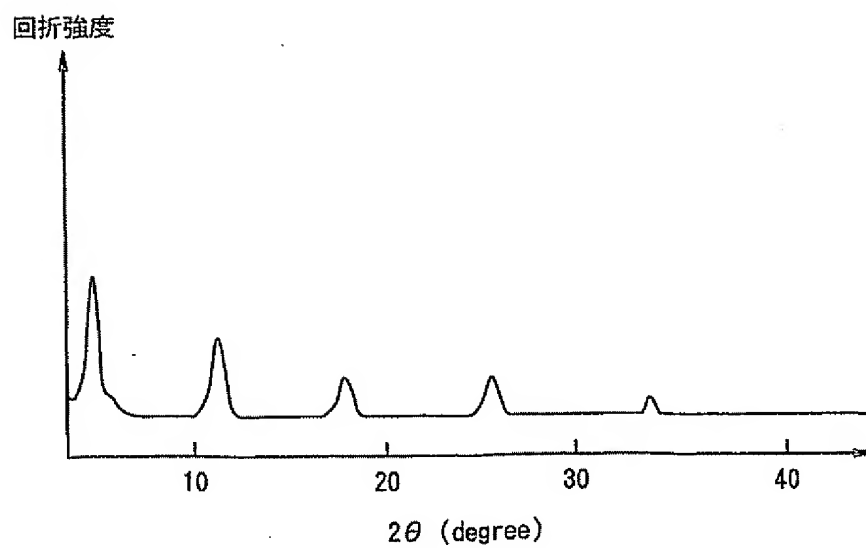


図 4

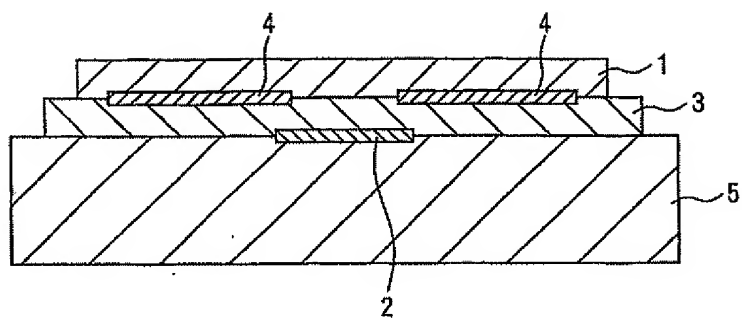


図 5

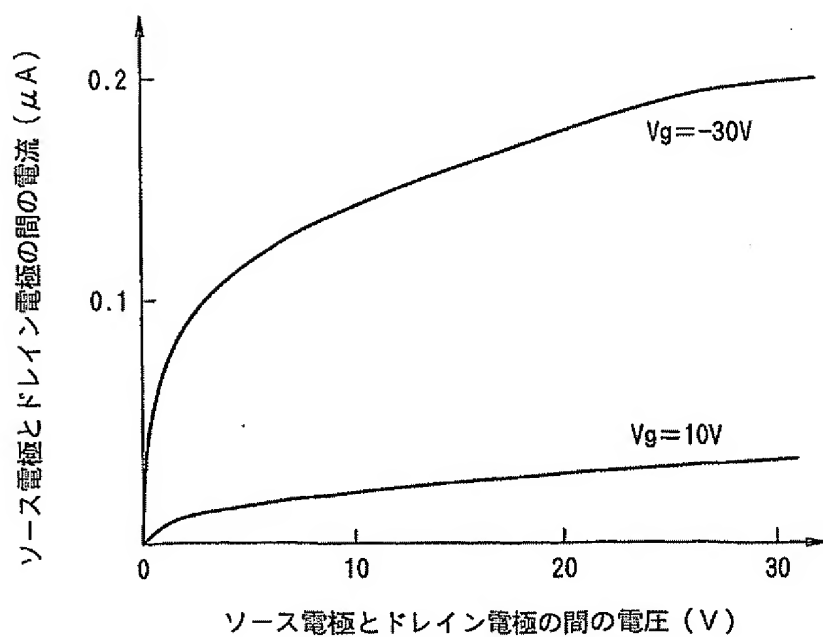


図 6

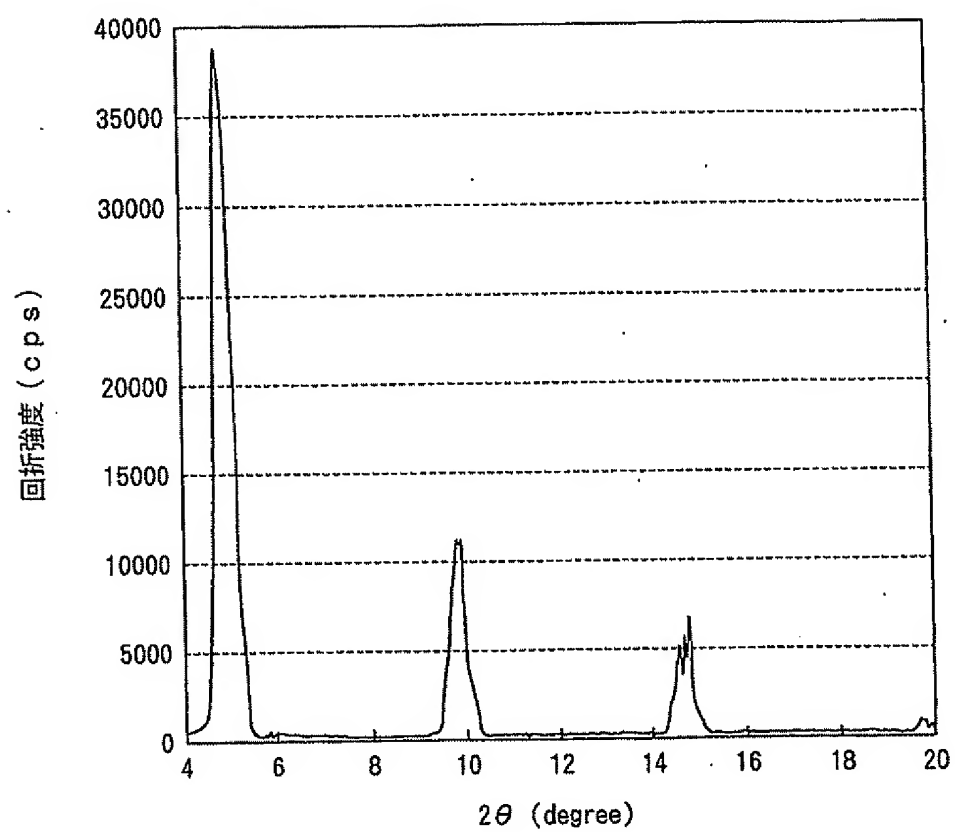


図 7

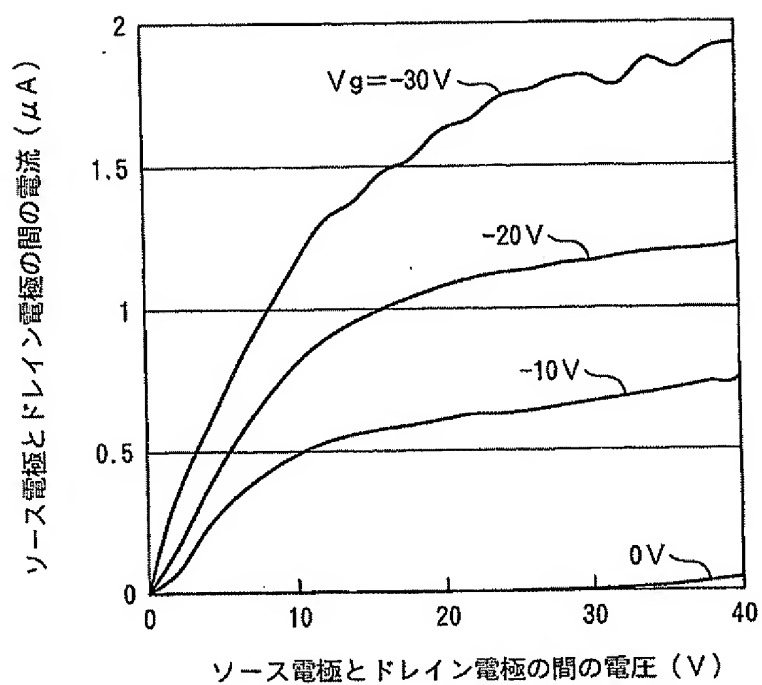


図 8

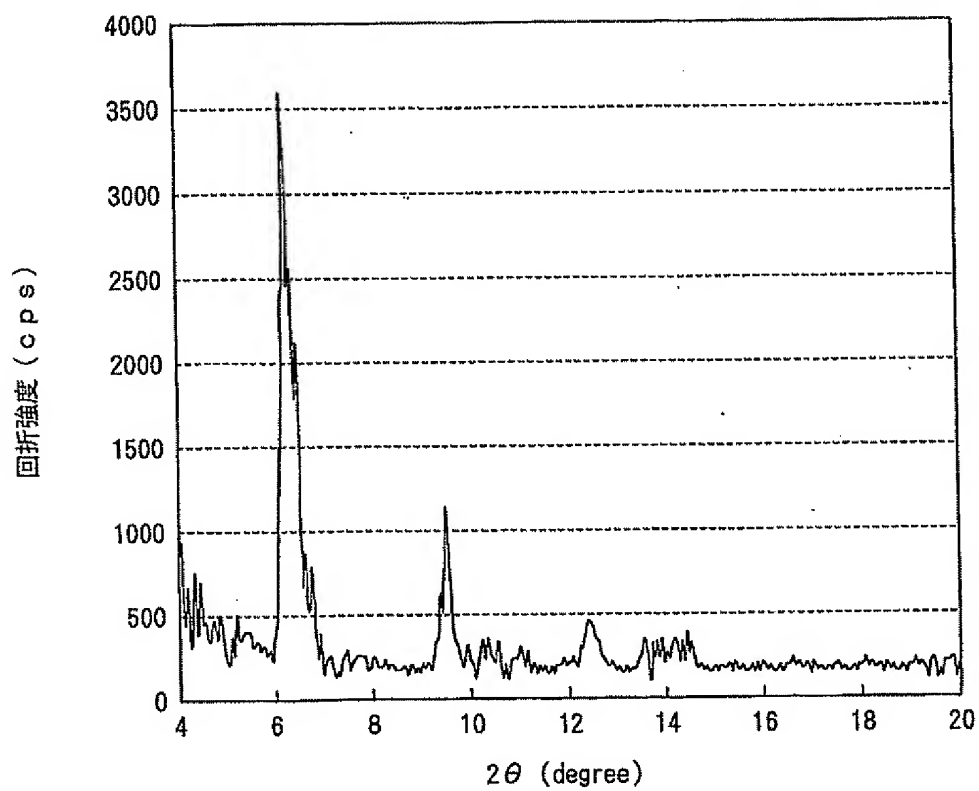


図 9

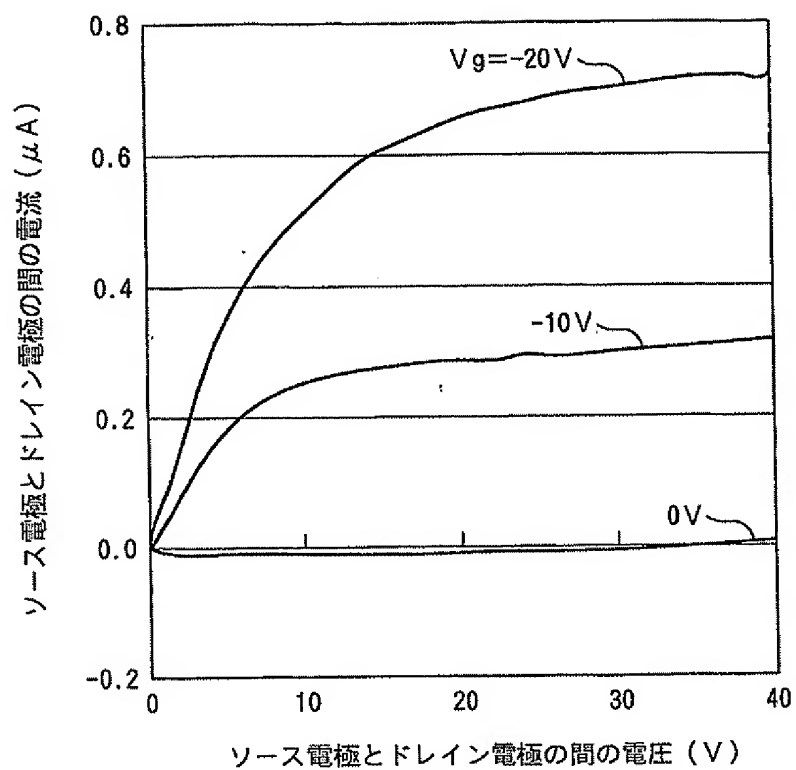


図 10

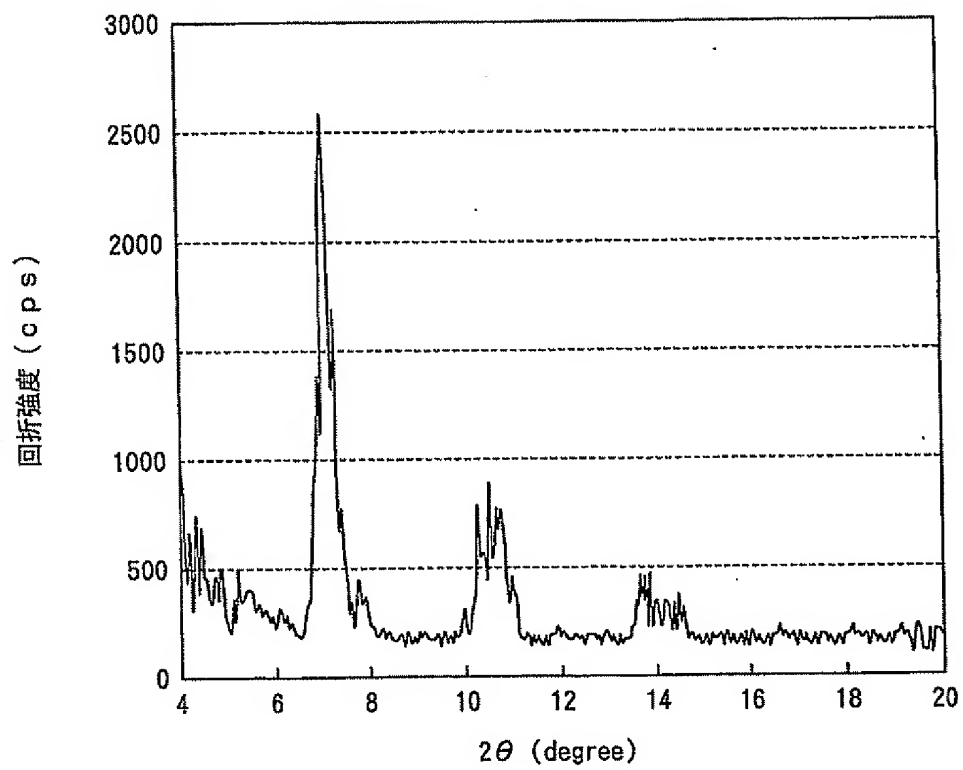


図 1 1

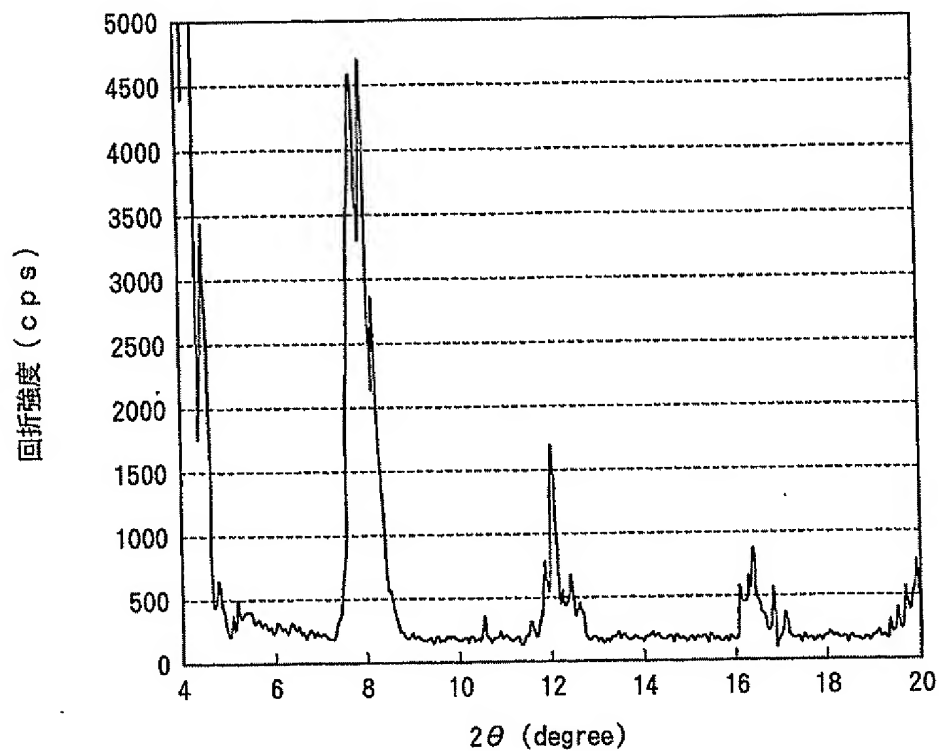


図 1 2

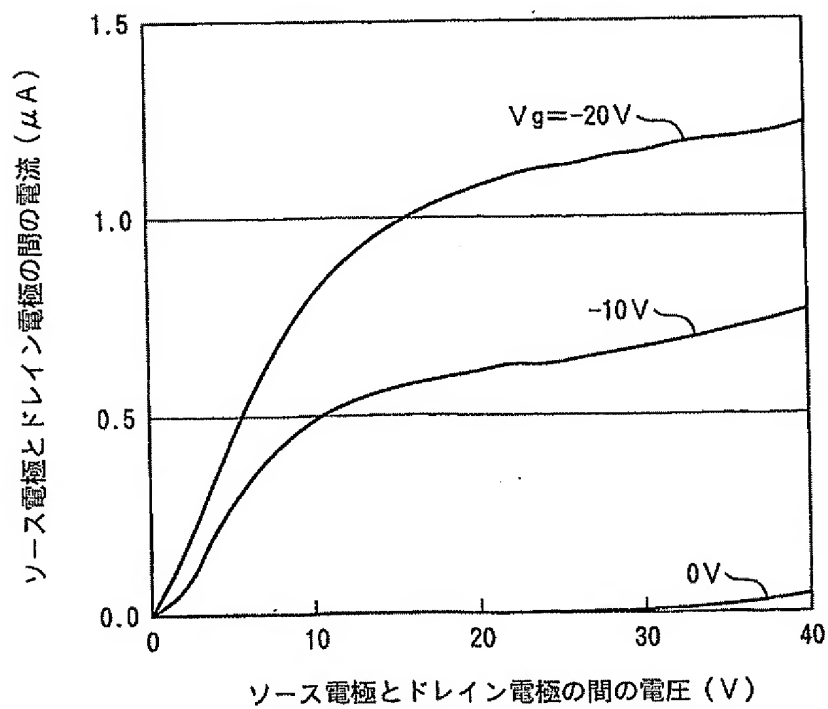


図 13

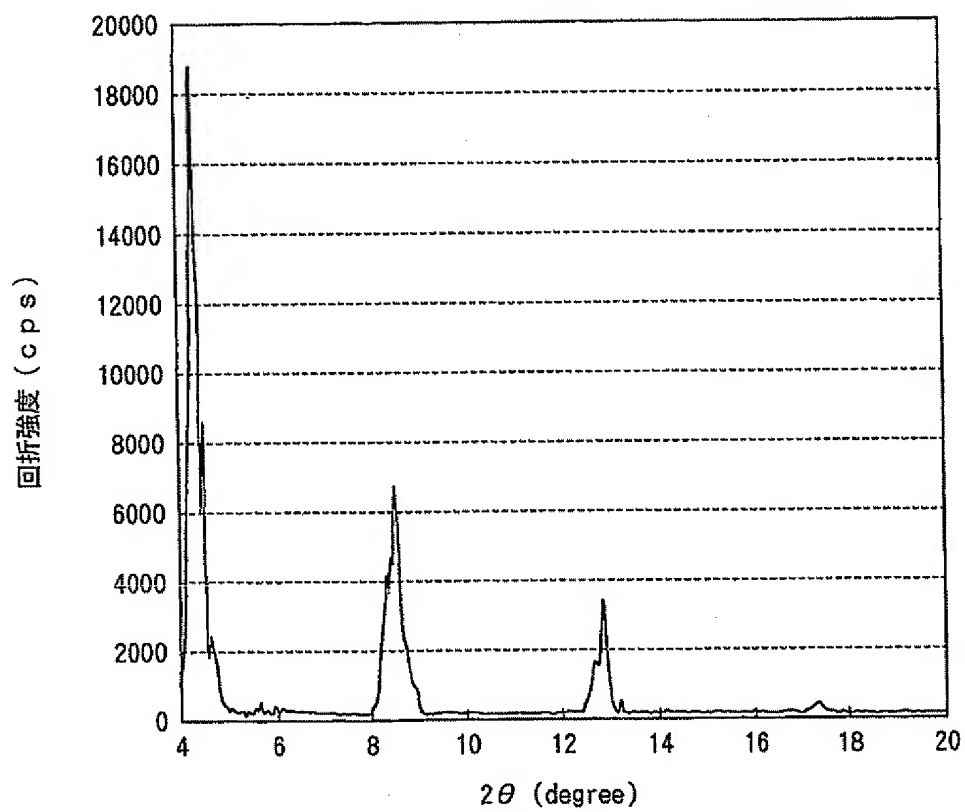


図 1 4

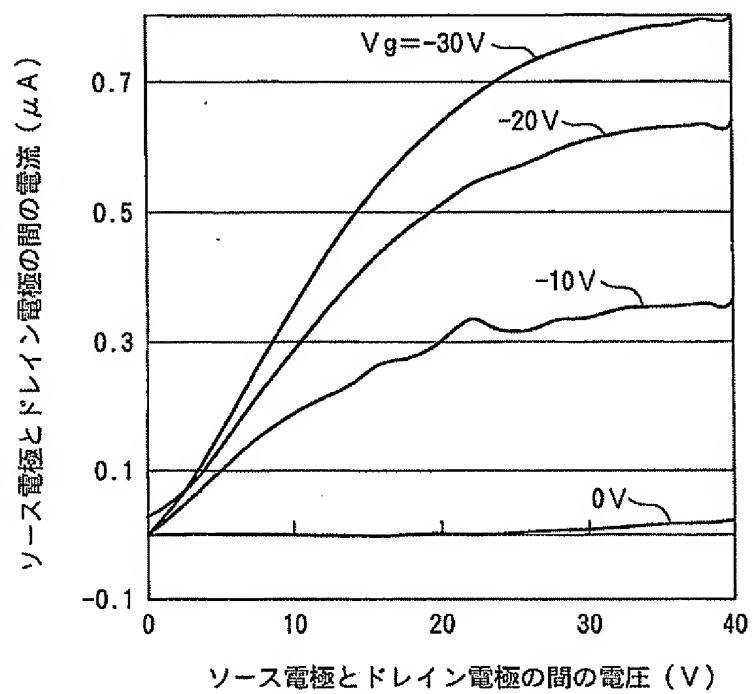
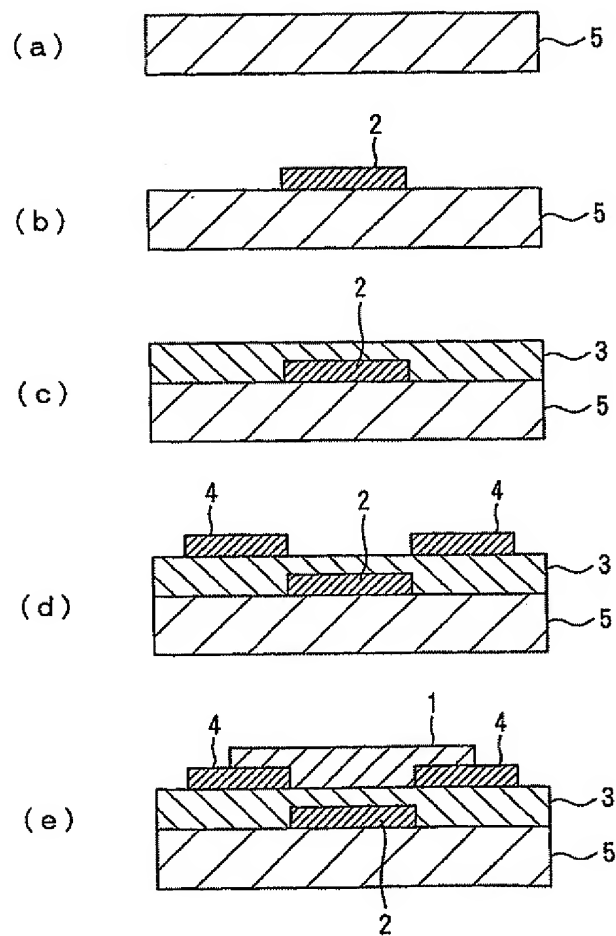


図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP02/08070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C30B29/54, C30B7/06, H01L29/786, H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B1/00-35/00, H01L29/786, H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-55568 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 March, 1993 (05.03.93), Claim 1; Par. Nos. [0005] to [0011] (Family: none)	8-11 1-7, 12-25
Y	US 6203933 B1 (TDK Corp.), 20 March, 2001 (20.03.01), Column 27, line 61 to column 32, line 12 & JP 8-311442 A	1-7, 12-25
Y	EP 786820 A2 (Motorola Inc.), 30 July, 1997 (30.07.97), Claims 1 to 10; column 5, line 6 to column 6, line 30 & JP 9-232589 A & US 6326640 B1	18, 24-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2002 (08.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephont No.

国際調査報告

国際出願番号 JP02/08070

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C30B29/54, C30B7/06, H01L29/786, H01L51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C30B1/00-35/00, H01L29/786, H01L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 5-55568 A (旭化成工業株式会社) 1993.03.05 請求項1, 【0005】 - 【0011】 (ファミリーなし)	8-11 1-7, 12-25
Y	US 6203933 B1 (TDK CORPORATION) 2001.03.20 第27欄第61行-第32欄第12行 & JP 8-311442 A	1-7, 12-25
Y	EP 786820 A2 (MOTOROLA INC.) 1997.07.30 請求項1-10, 第5欄第6行-第6欄第30行 & JP 9-232589 A & US 6326640 B1	18, 24-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.10.02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416